

Avaliação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima utilizada: óleos residuais de fritura de diferentes tipos e fontes

VERÔNICA SANTOS DE MORAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM QUÍMICA

MESTRADO EM QUÍMICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Vitória, Julho de 2011

Avaliação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima utilizada: óleos residuais de fritura de diferentes tipos e fontes

VERÔNICA SANTOS DE MORAIS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química e Recursos Naturais, na área de concentração em Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Rocco de Sena

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Vitória, Julho de 2011

Dedico a realização deste trabalho ao meu esposo Fabrício, à minha futura filha Helena, aos meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

À professora Geisamanda Pedrini Brandão Athayde, pela orientação.

Aos professores Denise Rocco de Sena, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima e Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, pela colaboração e oportunidade.

Aos colegas Reginaldo Fabri Júnior e Helen Moura Pessoa Brandão, pelo apoio e suporte imprescindíveis à realização deste trabalho.

Ao meu esposo Fabrício, pelo amor e apoio incondicionais.

Aos meus pais, Zeca e Ana, e irmãs, Livia e Esther, pelo estímulo ao estudo e trabalho, amizade, amor e dedicação.

Aos colegas dos laboratórios de ensino e pesquisa do CCTQ do IFES, pelo suporte na produção de biodiesel.

Aos colegas do LabPetro, pelo suporte na caracterização das amostras utilizadas neste trabalho, assim como pela convivência diária.

Ao LABSPECTRO, da PUC-RJ, em especial ao André e Maurício, pelo suporte nas análises de metais.

Ao LESTAT, da UFES, em especial ao Pedro Berger, e à Júlia Tristão, pelas análises estatísticas.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora, em especial ao professor Pedro Ramos da Costa Neto.

RESUMO

MORAIS, Verônica Santos de. Avaliação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima utilizada: óleos residuais de fritura de diferentes tipos e fontes. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde. Vitória, 2011. Dissertação de Mestrado – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo.

O Brasil ocupa posição de destaque mundial no que se refere aos seus 47,2% de matriz energética renovável. No entanto, ocupa somente o 6º lugar mundial em publicação de patentes sobre a produção de biodiesel, mostrando a necessidade do incentivo às pesquisas envolvendo essa matriz. O uso de óleos vegetais refinados para a produção de biodiesel apresenta inúmeras desvantagens, como o alto custo e a competição com a indústria alimentícia. A redução do impacto poluidor promovido pelo descarte indevido de óleos residuais de fritura é a principal motivação para a utilização dessa matriz na produção de biodiesel, além de seu baixo custo. Neste trabalho, foi produzido biodiesel empregando-se quatro fontes de óleo residual de fritura. Foi realizada a caracterização físico-química (Teste de cor ASTM, Densidade, Viscosidade e Índice de Acidez Total) e elementar (teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio) dos óleos residuais de fritura, bem como dos respectivos biodiesel, para avaliar a influência das características das matérias-primas sobre a qualidade dos biodiesel produzidos. Embora a maior parte dos biodiesel produzidos tenham atendido aos padrões de qualidade monitorados pelo órgão fiscalizador competente, vale ressaltar que as diferenças observadas entre as fontes de óleos residuais de fritura, agrupadas em óleos vegetais e gorduras vegetais, influenciaram na qualidade final dos biodiesel produzidos. Através da Análise de variância (ANOVA) foi possível constatar que os parâmetros Teste de cor ASTM, Viscosidade, Índice de acidez total e Teor de sódio, medidos nos óleos residuais de fritura e seus respectivos biodiesel, são afetados pelo tipo de matriz (óleo ou gordura vegetal). Já os parâmetros Densidade, Teor de cálcio e Teor de magnésio, medidos nos óleos residuais de fritura e seus respectivos biodiesel, não são afetados pelo tipo de matriz (óleo ou gordura vegetal). Através da Análise por componentes principais (PCA) observou-se que a viscosidade cinemática, medida nos óleos residuais de fritura, foi determinante para distinguir as características de fontes empregadas na produção

de biodiesel, ou seja, foi este parâmetro que definiu a separação entre as quatro fontes de óleo residual de fritura. Essa análise multivariada também permitiu observar que a Densidade e a cor ASTM foram determinantes para distinguir as características dos biodiesel produzidos, ou seja, foram estes dois parâmetros que definiram a separação entre os biodiesel produzidos a partir das quatro fontes de óleo residual de fritura. Sendo assim, dado o reduzido número de publicações relacionando a qualidade do biodiesel com a matéria-prima empregada em sua produção, o presente trabalho contribuiu de forma significativa para demonstrar essa relação. A aplicação destas ferramentas estatísticas a outros parâmetros medidos tanto em óleos residuais quanto em biodiesel pode ser útil no sentido de selecionar aquelas que sejam mais relevantes para determinar a qualidade de ambos.

Palavras-chave:

Biodiesel. Óleo residual de fritura. Óleo vegetal. Gordura vegetal. ANOVA. PCA.

ABSTRACT

MORAIS, Verônica Santos de. Evaluation of biodiesel quality according to the raw material used: waste frying oils of different kinds and sources. Advisor: Geisamanda Pedrini Brandão Athayde. Vitória, 2011. Master Dissertation – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo.

Brazil is known worldwide for its position of 47.2% of renewable energy matrix. However, it occupies the 6th place worldwide in publication of patents on the production of biodiesel, showing the need of research involving this matrix. The use of vegetable oils refined to produce biodiesel has numerous disadvantages, among which are the high cost and competition with the food industry. The reduction of pollution impacts caused by improper disposal of waste frying oils is the main motivation for using this matrix in biodiesel production, besides its low cost. In this study, biodiesel was produced employing four sources of waste frying oils. It was performed Physical Chemistry (ASTM Color Test, Density, Viscosity and Total Acid Value) and elemental (sodium, potassium, magnesium and calcium) analysis of the waste frying oils and of the their biodiesel to assess the influence of the characteristics of raw materials on the quality of biodiesel produced. Although most of biodiesel produced met the quality standards monitored by the supervisory body, it is important to note that the differences between the sources of waste frying oils, grouped in vegetable oils and fats, influence the final quality of biodiesel produced. Using analysis of variance (ANOVA), it was verified that the parameters ASTM color, viscosity, total acid value and sodium content measured in waste frying oils and their biodiesel are affected by matrix type (vegetable oils or fats) whereas the parameters for density, calcium and magnesium content are not affected by matrix type. Through principal component analysis (PCA) it was verified that kinematic viscosity of the waste frying oil was crucial to distinguish the four different sources used in production of biodiesel. This multivariate analysis also allowed us to observe that the density and ASTM color distinguished the characteristics of biodiesel, defining the separation of the biodiesel produced in four groups according to their sources of the waste frying oil. In light of the small number of publications relating to the quality of the biodiesel with its raw material, this work contributed to demonstrate this relationship. The

application of these statistical tools to other parameters measured in waste oils and in biodiesel can be useful to select the most relevant parameters in determining the quality of both.

Key-words:

Biodiesel. Waste frying oil. Vegetable oil. Vegetable fat. ANOVA. PCA.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Ilustração 1.1– Estrutura geral do triacilglicerol ou triglicerídeo (R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado, iguais ou diferentes entre si).....	19
Ilustração 1.2 - Características de alguns ácidos graxos.	20
Ilustração 1.3 – Representação do mecanismo de auto-oxidação do óleo.	22
Ilustração 1.4 – Mecanismo de formação de um oligômero cíclico, onde LH = ácido graxo e L• = radical de ácido graxo.	24
Ilustração 1.5 – Reação de transesterificação ou alcóólise.....	26
Ilustração 1.6 – Processo geral da reação de transesterificação.	27
Ilustração 2.1 – Gráfico do rendimento em ésteres metílicos (biodiesel) (%) versus tempo (minutos). Influência da proporção molar metanol/óleo residual de fritura. T = 65°C; [KOH] = 1%.	38
Ilustração 3.1 – Etapas de purificação do biodiesel: a) Separação do biodiesel (fase superior) da glicerina (fase inferior); b) Eliminação da água residual (aspecto antes do início da etapa); c) Aspecto após o final da etapa de eliminação da água residual.	45
Ilustração 3.2 – Gráfico das médias para o parâmetro Teste de cor ASTM medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	70
Ilustração 3.3 – Gráfico das médias para o parâmetro Densidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	72
Ilustração 3.4 – Gráfico das médias para o parâmetro Viscosidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	73
Ilustração 3.5 – Gráfico das médias para o parâmetro Índice de acidez total medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	75
Ilustração 3.6 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de sódio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	76

Ilustração 3.7 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de potássio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	78
Ilustração 3.8 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de cálcio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	79
Ilustração 3.9 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de magnésio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.	81
Ilustração 3.10 – Gráfico dos scores para PC1 x PC2	85
Ilustração 3.11 – Gráfico dos scores para PC1 x PC2 x PC3.....	86
Ilustração 3.12 – Gráfico dos scores para PC1 x PC2 x PC3.....	87
Ilustração 3.13 – Gráfico dos scores para PC2 x PC3 x PC5.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Motivações e potenciais regionais para a produção de biodiesel no Brasil.	25
Tabela 1.2 – Escala de significância de Fisher	30
Tabela 2.1 – Informações sobre as fontes de óleo residual de fritura.*	36
Tabela 2.2 – Codificação das amostras de óleo vegetal refinado, óleo residual de fritura e biodiesel.	40
Tabela 3.1 – Resultados do teste de cor ASTM* para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura.....	46
Tabela 3.2 – Resultados do teste de cor ASTM* para os biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	47
Tabela 3.3 – Resultados de densidade* dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.....	49
Tabela 3.4 – Resultados de densidade* dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.	50
Tabela 3.5 – Resultados de viscosidade* dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.....	51
Tabela 3.6 – Resultados de viscosidade* dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.	53
Tabela 3.7 – Resultados de índice de acidez total* dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.	54
Tabela 3.8 – Resultados de índice de acidez total* dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	55
Tabela 3.9 – Resultados de Na, K, Ca e Mg* nos óleos vegetais refinados e nos óleos residuais de fritura.	57
Tabela 3.10 – Resultados de Na, K, Ca e Mg* nos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	59
Tabela 3.11 – Especificações do óleo refinado de soja e da gordura vegetal para os 2 parâmetros avaliados.	60
Tabela 3.12 – Especificações do biodiesel para os 5 parâmetros avaliados.....	62
Tabela 3.13 – Resultados de (Na+K) e (Ca+Mg) para os biodiesel.	64
Tabela 3.14 – Modelo de um teste de Tukey aplicado ao parâmetro X.	67
Tabela 3.15 – Resultados da ANOVA fatorial para os parâmetros avaliados.	69

Tabela 3.16 – Teste de Tukey aplicado ao teste de cor ASTM.	71
Tabela 3.17 – Teste de Tukey aplicado à densidade.	72
Tabela 3.18 – Teste de Tukey aplicado à viscosidade.	74
Tabela 3.19 – Teste de Tukey aplicado ao índice de acidez total.	75
Tabela 3.20 – Teste de Tukey aplicado ao teor de sódio.	77
Tabela 3.21 – Teste de Tukey aplicado ao teor de potássio.	78
Tabela 3.22 – Teste de Tukey aplicado ao teor de cálcio.	80
Tabela 3.23 – Teste de Tukey aplicado ao teor de magnésio.	81
Tabela 3.24 – Correlações significativas entre os parâmetros.	83
Tabela 3.25 – Correlações entre algumas componentes principais (PC) e o tipo de fonte.	85
Tabela 3.26 – Correlações entre algumas componentes principais (PC) e o tipo de fonte.	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	ÓLEOS E GORDURAS	19
1.1.1	Alterações físico-químicas de óleos e gorduras durante o processo de fritura	21
1.2	MOTIVAÇÕES E POTENCIAIS REGIONAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	24
1.3	PRODUÇÃO DE BIODIESEL	25
1.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	28
1.4.1	Análise de variância (ANOVA) de medida repetida: análise univariada.....	28
1.4.1.1	Teste de hipóteses.....	28
1.4.1.2	Valor-p	29
1.4.1.3	Análise de variância (ANOVA)	30
1.4.1.4	ANOVA fatorial e ANOVA de medida repetida	31
1.4.2	Análise por componentes principais (PCA): análise multivariada.....	31
1.5	OBJETIVOS	33
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
2.1	DESCONTAMINAÇÃO DE VIDRARIAS	35
2.2	SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL REFINADO E ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	35
2.2.1	Seleção das amostras de óleo vegetal refinado	35
2.2.2	Seleção das amostras de óleo residual de fritura	35
2.3	PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL	37
2.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL REFINADO, ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E BIODIESEL	39
2.4.1	Teste de cor ASTM	40
2.4.2	Densidade.....	40
2.4.3	Viscosidade.....	41
2.4.4	Índice de acidez total.....	41
2.4.4.1	Índice de acidez total das amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura.....	41
2.4.4.2	Índice de acidez total das amostras de biodiesel.....	42

2.4.5	Determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio (Na, K, Ca e Mg).....	43
2.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	43
2.5.1	Análise estatística univariada: Análise de variância (ANOVA) de medida repetida	43
2.5.2	Correlações entre as variáveis	44
2.5.3	Análise multivariada: Análise por componentes principais (PCA).....	44
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
3.1	PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL REFINADO, ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E BIODIESEL	45
3.2.1	Teste de cor ASTM	45
3.2.1.1	Teste de cor ASTM dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.....	45
3.2.1.2	Teste de cor ASTM dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	47
3.2.2	Densidade.....	48
3.2.2.1	Densidade dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura	48
3.2.2.2	Densidade dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	49
3.2.3	Viscosidade.....	51
3.2.3.1	Viscosidade dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.....	51
3.2.3.2	Viscosidade dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	52
3.2.4	Índice de acidez total.....	53
3.2.4.1	Índice de acidez total dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.....	53
3.2.4.2	Índice de acidez total dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.....	54
3.2.5	Determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio (Na, K, Ca e Mg).....	56
3.2.5.1	Determinação de Na, K, Ca e Mg nos óleos vegetais refinados e nos óleos residuais de fritura.....	56
3.2.5.2	Determinação de Na, K, Ca e Mg nos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura	58
3.3	PARÂMETROS DE QUALIDADE DOS ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS	60
3.4	PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL	61

3.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	65
3.5.1	Análise estatística univariada: Análise de variância (ANOVA) de medida repetida	65
3.5.1.1	ANOVA fatorial aplicada aos parâmetros em função do tipo de matriz empregada.....	68
3.5.1.1.1	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Teste de cor ASTM</i> em função do tipo de matriz empregada (óleo vegetal ou gordura vegetal)	70
3.5.1.1.2	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Densidade</i> em função do tipo de matriz empregada	71
3.5.1.1.3	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Viscosidade</i> em função do tipo de matriz empregada	73
3.5.1.1.4	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Índice de acidez total</i> em função do tipo de matriz empregada.....	74
3.5.1.1.5	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Teor de sódio</i> em função do tipo de matriz empregada.....	76
3.5.1.1.6	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Teor de potássio</i> em função do tipo de matriz empregada.....	77
3.5.1.1.7	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Teor de cálcio</i> em função do tipo de matriz empregada.....	79
3.5.1.1.8	ANOVA aplicada ao parâmetro <i>Teor de magnésio</i> em função do tipo de matriz empregada.....	80
3.5.1.1.9	ANOVA fatorial aplicada aos parâmetros em função do tipo de fonte empregada (OF1, OF2, OF3 ou OF4).....	82
3.5.2	Correlações entre as variáveis	83
3.5.3	Análise multivariada: Análise por componentes principais (PCA).....	84
3.5.3.1	Análise por componentes principais (PCA) das amostras de óleo residual de fritura (OF1, OF2, OF3 e OF4)	84
3.5.3.2	Análise por componentes principais (PCA) das amostras de biodiesel (BDOF1, BDOF2, BDOF3 e BDOF4)	86
4	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS.....	92
	ANEXO 1.....	99
	ANEXO 2.....	101
	ANEXO 3.....	102
	ANEXO 4.....	104
	ANEXO 5.....	108

1 INTRODUÇÃO

São três as grandes preocupações da humanidade neste início de século: meio ambiente, energia e economia global. Embora pareçam distintas, estas três áreas estão completamente interligadas. A extensão dos efeitos da recente crise no sistema financeiro internacional ainda não é totalmente conhecida, muito menos seus efeitos permanentes sobre o setor energético e mais difícil ainda de se prever, sobre o meio ambiente. Ainda indefinida, a solução adotada deverá incorporar uma mudança radical na matriz energética mundial, com forte aumento da participação das fontes renováveis. Neste contexto, o Brasil se destaca dos demais países por um motivo bem simples: a matriz energética brasileira já é, cerca de 47%, renovável, comparada à média mundial, de cerca de 13% (1).

Dentre os recursos não-renováveis, o petróleo tem posição de destaque. A necessidade de substituição do petróleo como fonte de energia não é apenas desejável sob o ponto de vista ambiental. Além da geração de energia, existem frações do petróleo de extrema importância que movimentam o setor petroquímico, e isto já é suficiente para afirmar que o petróleo é um produto valioso demais para continuar sendo queimado em motores.

No que se refere aos recursos renováveis, existem os já consolidados, como a energia hidráulica, e aqueles que merecem destaque na atualidade dada à sua crescente utilização, que são os biocombustíveis, derivados de matéria-prima biológica. Estes incluem o etanol, o biogás (metano) e o biodiesel (2).

O etanol é o biocombustível mais utilizado, entretanto apenas a produção a partir da cana-de-açúcar e do milho são economicamente viáveis atualmente (3). Já o biodiesel é considerado como uma das alternativas mais importantes para os combustíveis derivados do petróleo e pode ser produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais (4).

O biodiesel é um combustível que substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. Neste contexto, o biodiesel apresenta vantagem sobre os demais biocombustíveis, uma

vez que oferece solução mais rápida para o problema do uso excessivo dos combustíveis derivados do petróleo. A informação de que o principal produto de petróleo consumido no país é o óleo diesel, fruto da forte dependência frente ao setor rodoviário para o transporte de cargas, reforça a vantagem do uso de biodiesel, uma vez que o aumento gradativo do biodiesel na mistura diesel+biodiesel irá reduzir consideravelmente o consumo de diesel. Além da diminuição da dependência do diesel, muitas vezes importado, o biodiesel traz outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado do biodiesel, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas, principalmente agricultores do semi-árido brasileiro, com o aumento de renda proveniente do cultivo e comercialização das plantas oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. Para estimular esse processo, o Governo Federal brasileiro lançou, em 2005, o Selo Combustível Social, que consiste em um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social da agricultura nessa importante cadeia produtiva, onde a indústria produtora de biodiesel deve garantir a compra da matéria-prima oriunda dos agricultores familiares (5-8). Outro benefício para a sociedade é o efeito positivo sobre o meio ambiente, acarretando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel do petróleo (9).

O nome biodiesel muitas vezes é confundido com a mistura diesel+biodiesel, disponível em postos de combustível. A designação correta para a mistura vendida nestes postos deve ser precedida pela letra B (do inglês Blend). Neste caso, a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabelece a obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor, em qualquer parte do território nacional. Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém obrigatoriamente 5% de biodiesel e os resultados de testes demonstraram não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura (10).

Além de ser um combustível obtido de fonte renovável, o biodiesel é um combustível biodegradável e não-tóxico. Várias são as características relevantes,

como melhor poder lubrificante que o diesel, devido a sua elevada viscosidade, e menor efeito poluente (em razão das baixas emissões de monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e hidrocarbonetos). Com este combustível há também a eliminação da nuvem de fumaça preta associada a veículos movidos a diesel de petróleo, assim como a emissão de outros materiais particulados que provocam problemas respiratórios (11). Ele é considerado melhor do que o diesel de petróleo por apresentar as seguintes características: (a) possui baixos teores de enxofre e aromáticos; (b) tem alto número de cetano; (c) possui maior ponto de fulgor que o diesel de petróleo; (d) no caso do biodiesel de óleo de fritura, caracteriza-se por um grande apelo ambiental (12).

Em função dessas características e da regulamentação para a utilização do biodiesel no país, o estabelecimento de padrões de qualidade é uma das maiores preocupações do governo brasileiro. Assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, garantir os direitos dos consumidores e preservar o meio ambiente são os focos principais de tal preocupação. Sendo assim, foram estabelecidas as normas e especificações de qualidade do biodiesel para proteger os consumidores, através da Resolução Normativa N^o 07 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de 18 de março de 2008 (14). No escopo desta especificação para o biodiesel figuram não somente parâmetros físico-químicos, como massa específica, viscosidade cinemática e índice de acidez total, mas também alguns elementos são monitorados, como sódio, potássio, magnésio e cálcio.

Muito embora o Brasil tenha posição de destaque no que se refere aos seus 47,2% de matriz energética renovável, comparados aos 12,7% da média mundial (1), ele ocupa somente o 6^o lugar mundial em publicação de patentes sobre a produção de biodiesel, com 16 patentes publicadas entre os anos de 2006 e 2010. Este número é muito inferior quando comparado às 276 patentes publicadas pela líder mundial, a China, para o mesmo período (15). Esses dados mostram a necessidade do incentivo no Brasil às pesquisas envolvendo a matriz biodiesel.

Outros dados relevantes, do mês de fevereiro de 2011, apontam a participação das três principais matérias-primas empregadas na produção de biodiesel em todo o Brasil, sendo de 84,0% soja, 12,4% gordura bovina e 2,1%

algodão; a soja e o algodão são utilizados após o processo de extração e refino do óleo vegetal (15). A aplicação dessas matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil levou vários estudiosos a acreditarem que o uso de biocombustíveis pode provocar um aumento no desmatamento, pois exige o aumento no cultivo das matérias-primas desses combustíveis, além de contribuir para problemas no fornecimento de alimentos, devido a uma competição entre os mercados energético e alimentar (16).

Outra desvantagem no uso de óleos vegetais refinados para a produção de biodiesel está em seu elevado custo de fabricação, associado ao alto custo desses óleos: armazenamento dos grãos, tamanho e manutenção das plantações, extração e purificação dos óleos, dentre outros (12).

Uma alternativa para contornar essas desvantagens é a utilização dos óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel. A importância da utilização de óleos residuais de fritura para produção de biodiesel foi ressaltada em várias publicações (12, 17-19) e todas foram unânimes em afirmar que sua principal vantagem é a redução do impacto poluidor promovido pelo descarte indevido dos óleos residuais de fritura. Uma experiência prática da utilização dos óleos residuais de fritura é demonstrada por Costa Neto e outros (12) em testes preliminares com biodiesel empregando essa matéria-prima em ônibus do transporte coletivo da cidade de Curitiba, no Paraná. Nestes testes, foi empregada a mistura B20 e observou-se uma redução média de 41,5% na emissão de fumaça, em relação à utilização de óleo diesel puro. Uma desvantagem é atribuída ao emprego desta matéria-prima: a logística de recolhimento dos óleos residuais de fritura para a produção do biodiesel. No entanto, um estudo realizado na Unicamp, por Maciel e outros (13), onde um programa de logística foi elaborado visando roteirizar e otimizar as coletas dos óleos residuais de fritura em 20 pontos dentro do campus (bandejão, restaurante e cantinas), demonstrou que, havendo um planejamento adequado, é possível minimizar e até mesmo eliminar os problemas associados à logística de recolhimento dos óleos residuais de fritura.

1.1 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios (20). Já as gorduras podem ser de origem animal ou vegetal. As gorduras vegetais são produzidas industrialmente a partir do processo de hidrogenação de óleos vegetais.

A obtenção do óleo vegetal bruto é realizada através de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas usando-se solvente como extrator e prensagem. O óleo vegetal bruto contém também ácidos graxos livres, fosfolípidios, esteróis, ceras, hidrocarbonetos insolúveis, carotenóides, clorofila, tocoferóis, lactonas e metilcetonas, água e outras impurezas, formando a chamada goma. Os processos de refino envolvem a remoção do solvente utilizado na extração do óleo, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização.

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis – produtos da esterificação entre o glicerol (propano-1,2,3-triol) e três moléculas de ácidos graxo, comumente chamados de triglicerídeos – e, em menor proporção, por mono e diacilgliceróis (Ilustração 1.1).

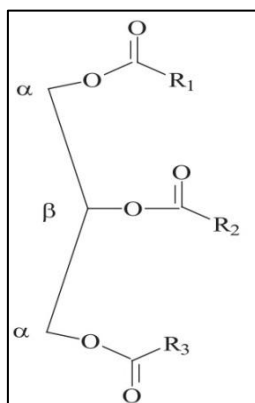


Ilustração 1.1– Estrutura geral do triacilglicerol ou triglicerídeo (R1, R2, R3 = grupo alquil saturado ou insaturado, iguais ou diferentes entre si).

Fonte: Reda e Carneiro (2007) (20).

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, e podem ser saturados ou insaturados (Ilustração 1.2). Quando saturados, possuem apenas ligações simples entre os carbonos e possuem pouca reatividade química. As gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido à sua constituição majoritária

em ácidos graxos saturados. Já os ácidos graxos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas na cadeia carbônica, sendo mais reativos e suscetíveis a termo-oxidação. Os óleos vegetais e a gordura animal são, em sua maioria, triglicerídeos mistos, ou seja, possuem diferenças quanto aos ácidos graxos que os constituem, baseadas no número de carbonos da cadeia carbônica e em seu grau de insaturação (20).

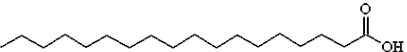
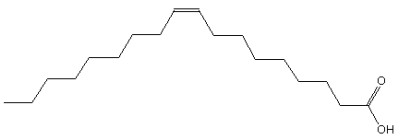
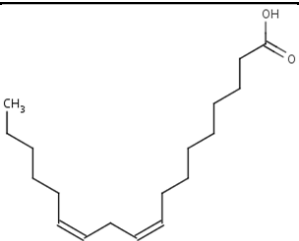
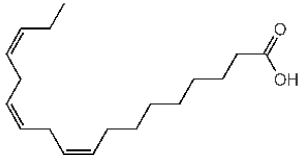
Ácido graxo	Nº de carbonos: insaturações	Fórmula estrutural
Esteárico	C18:0	
Oléico	C18:1	
Linoléico	C18:2	
Linolênico	C18:3	

Ilustração 1.2 - Características de alguns ácidos graxos.

Os triacilgliceróis são compostos insolúveis em água e a temperatura ambiente, e possuem consistência de líquido para sólido. Quando estão sob a forma sólida, são chamados de gorduras, e, quando na forma líquida, são chamados de óleos. As insaturações justificam a fase líquida dos óleos à temperatura ambiente, pois como as insaturações são do tipo *cis*, as curvaturas na cadeia dificultam o agrupamento dos triglicerídeos de forma compacta, fazendo com que as interações entre as cadeias sejam fracas e, portanto, justificando a fusão à temperatura ambiente.

1.1.1 Alterações físico-químicas de óleos e gorduras durante o processo de fritura

O consumo de óleos e gorduras, após terem sido submetidos a altas temperaturas em processos de fritura, é um procedimento comum para a população em geral. Na fritura, observa-se um processo simultâneo de transferência de calor e massa. O calor é transferido do óleo para o alimento; a água que evapora do alimento é absorvida pelo óleo. Assim, os fatores que afetam a transferência de calor e massa, afetam as propriedades térmicas e físico-químicas do óleo e do alimento. O processo de fritura é realizado em recipientes abertos, a temperaturas elevadas (180 a 200°C), em contato direto com o ar. Essas condições provocam modificações físico-químicas nos óleos (termo-oxidação, rancificação), algumas das quais são visíveis como o escurecimento, aumento da viscosidade, formação de espuma e fumaça (20). Essas transformações afetam as características sensoriais do óleo em uso e influenciam na aceitabilidade do produto frito, além de provocarem efeitos tóxicos no organismo, quando consumidos.

Os óleos vegetais sofrem processos de degradação, seja durante sua estocagem ou durante sua utilização com determinada finalidade. Quando os mesmos são utilizados no processo de fritura dos alimentos, esses processos de degradação se intensificam consideravelmente, alterando de forma significativa sua constituição. Um dos processos de degradação mais relevantes é a oxidação, suscetível de acontecer quando há a presença de ácidos graxos insaturados. As insaturações na cadeia carbônica dos ácidos graxos são potentes sítios ativos para reações de natureza iônica e radicalares, que alteram a conformação da cadeia carbônica, gerando compostos intermediários e por isso alterando as características físico-químicas originais da molécula (21).

As modificações químicas sofridas por óleos e gorduras podem ser de três tipos:

- a) Hidrólise dos triacilgliceróis: resulta na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos;

- b) Oxidação: ocorre em ácidos graxos insaturados, e pode receber o nome de auto-oxidação quando ocorre a temperatura ambiente;
- c) Polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poliinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

A oxidação, sendo a principal causa de deterioração de óleos e gorduras, pode ser acelerada por fatores como temperaturas elevadas, presença de luz e metais (como cobre e ferro). A auto-oxidação dos óleos vegetais é iniciada pela formação de radicais livres, os quais podem facilmente ser formados a partir da remoção de um átomo de hidrogênio de um grupo metileno vizinho a uma dupla ligação. Os radicais livres rapidamente reagem com o oxigênio para formar um radical peróxido. Este radical peróxido pode atacar outra molécula de lipídio para remover um átomo de hidrogênio, formando um hidroperóxido (ROOH) e outro radical livre, propagando assim o processo de oxidação, como mostra a Ilustração 1.3.

Initiation	$RH \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$
Propagation	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$
Branching	$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + ^{\bullet}OH$ $RO^{\bullet} + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO^{\bullet}$ $^{\bullet}OH + RH + O_2 \rightarrow H_2O + ROO^{\bullet}$
Termination	$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOH + O_2$ $ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow ROOH$ $R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R-R$
Peroxide decomposition	$ROOH \rightarrow \text{various lower molecular weight compounds}$
Polymerisation	$ROOH \rightarrow \text{various higher molecular weight compounds}$

Ilustração 1.3 – Representação do mecanismo de auto-oxidação do óleo.
 Fonte: Fox e Stachowiak (2007) (22)

Os compostos formados pela oxidação são: hidroperóxidos, compostos voláteis e não-voláteis, compostos de alto peso molecular e ácidos graxos. Todos os

demais compostos são formados a partir da decomposição dos hidroperóxidos, já que a formação dos hidroperóxidos é a etapa limitante da auto-oxidação do óleo.

A presença de hidroperóxidos no óleo vegetal reduz seu poder lubrificante.

Os compostos voláteis são principalmente hidrocarbonetos e alcoóis de cadeia curta. A baixa polaridade e o pequeno comprimento destas cadeias denotam que estes compostos não interferem no poder lubrificante dos óleos.

O grande número de compostos não-voláteis, bem como sua reduzida durabilidade, dificultam os estudos sobre o impacto destes compostos no poder lubrificante do óleo. Os epóxidos, produtos de durabilidade maior, afetam o poder lubrificante dos óleos. Óleos vegetais epoxidados apresentam maior viscosidade e maior estabilidade à oxidação.

Os compostos de alto peso molecular são os produtos das reações de ciclização e polimerização que ocorrem em altas pressões e temperaturas e representam os estágios finais do processo de oxidação. A polimerização é responsável por um aumento considerável da viscosidade. A luz e o oxigênio atmosférico, em contato com os óleos, propiciam a formação de hidroperóxidos de ácidos graxos, sem necessariamente existir, no meio, radicais livres. A esse processo dá-se o nome de foto-oxidação. A radiação ultravioleta permite a formação de oxigênio no estado singleto ($^1\text{O}_2$), que reage diretamente com as insaturações dos ácidos graxos na presença de substâncias fotossensíveis, através de uma reação de Diels-Alder, com conseqüente migração da ligação dupla e formação de duplas ligações conjugadas, permitindo a formação de monômeros cíclicos de ácidos graxos e uma possível polimerização. A formação dos monômeros ocorre em função da alta concentração de ácido linolênico, o qual, sob aquecimento prolongado, sofre ciclização por meio de uma reação de Diels-Alder (Ilustração 1.4). A formação de monômeros cíclicos é mais pronunciada nos aquecimentos intermitentes dos óleos vegetais.

Os óleos residuais de fritura apresentam também elevado teor de ácidos graxos livres. A formação destes ácidos graxos ocorre da seguinte forma: são primeiramente liberados dos triglicerídeos por reações de eliminação do hidrogênio β

e por hidrólise, as quais não são reações de oxidação, mas que provavelmente ocorrem simultaneamente como outros processos de degradação.

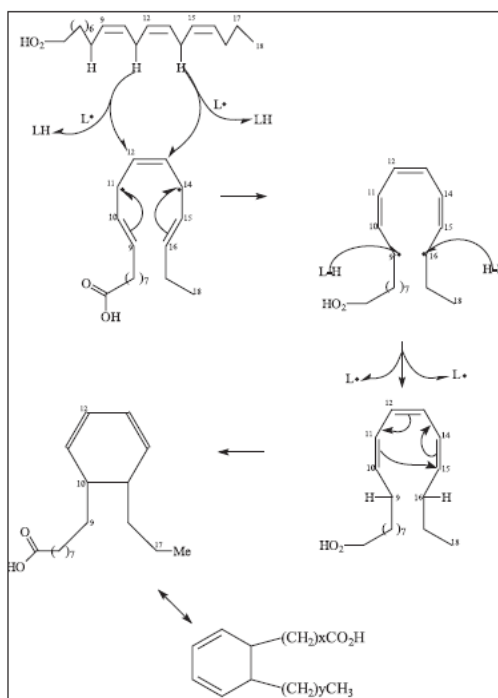


Ilustração 1.4 – Mecanismo de formação de um oligômero cíclico, onde LH = ácido graxo e L• = radical de ácido graxo.

Fonte: Reda e Carneiro (2007) (20)

1.2 MOTIVAÇÕES E POTENCIAIS REGIONAIS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Expedito José de Sá Parente, responsável pela publicação, em 1980, da 1ª patente brasileira sobre biodiesel (intitulada “*Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas*”), defendeu, em um de seus mais ilustres trabalhos, que um programa brasileiro de biodiesel deveria respeitar as especificidades regionais (23). É o que mostra a Tabela 1.1.

Como destacado na Tabela 1.1, os óleos residuais de fritura apresentam potencial para utilização na produção de biodiesel em todas as regiões brasileiras. Isso pode ser estendido em nível mundial, uma vez que resíduos indesejáveis de óleos e gorduras são gerados em todos os setores da indústria alimentícia.

Tabela 1.1 - Motivações e potenciais regionais para a produção de biodiesel no Brasil.

Regiões	Principais motivações	Matérias-primas
Amazônia	Pequenas produções localizadas nas chamadas ilhas energéticas. Grandes produções nos dendezaís.	Óleos de palmeiras nativas, plantios de Dendê em áreas de reflorestamento.
Pré Amazônia	Exploração dos babaçuais, através do aproveitamento integral do côco, para fins químicos e energéticos. Geração de renda através de lavouras associadas aos babaçuais (Ex.: amendoim, girassol).	Óleo de babaçu, Óleo de amendoim e outros provenientes de culturas consorciadas.
Semi-Árido nordestino	Geração de ocupação e renda. Erradicação da miséria.	Lavouras familiares de plantas oleaginosas xerófilas. Ricinocultura (mamona).
Cone Sul, Centro Sul e Centro Oeste	Melhorias das emissões veiculares nos grandes centros urbanos. Regulação nos preços do óleo de soja.	Soja e outras possíveis culturas temporárias.
Em todas as regiões	Melhor aproveitamento de certos desperdícios.	Óleos residuais de frituras e de resíduos industriais, matérias graxas extraídas de esgotos industriais e municipais.

Fonte: Adaptado de Parente (2003) (23).

1.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

É de conhecimento público que óleos vegetais e gorduras animais já foram investigados como combustível para motores do ciclo diesel, onde o próprio Rudolf Diesel (1858-1913), inventor da máquina que recebeu seu nome, provou que motores diesel podem trabalhar com óleo de amendoim sem maiores dificuldades (24). Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta

viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como uma combustão incompleta. Além disso, os óleos vegetais usualmente contêm ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e outras impurezas (25). Assim, diferentes alternativas têm sido consideradas para se reduzir a viscosidade de óleos vegetais, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação. Esta última tem se apresentado como a melhor alternativa (26) e consiste no processo adotado para produção de biodiesel como combustível na Europa e nos EUA (27). Muitos trabalhos foram realizados aplicando esta técnica de produção de biodiesel (12, 17, 19, 27-34).

A reação de transesterificação ou alcoólise (Ilustração 1.5) envolve a presença de triacilgliceróis (presentes na matéria-prima utilizada), um álcool de baixa massa molar e um catalisador; esta reação produz os ésteres alquílicos dos ácidos graxos da matéria-prima (biodiesel), além de um co-produto empregado na gliceroquímica, o glicerol.

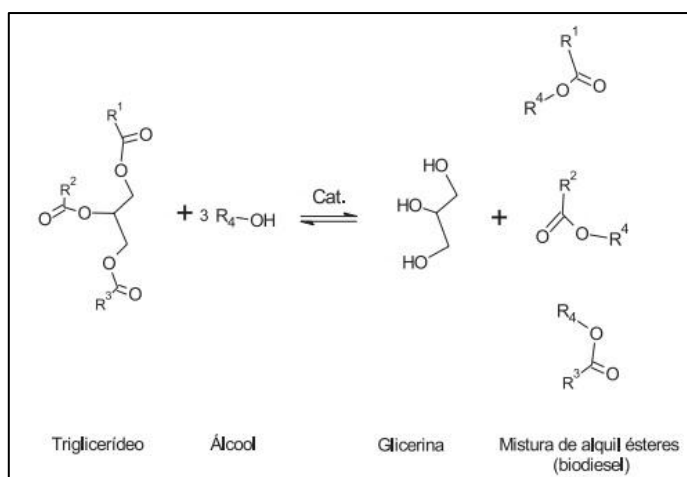


Ilustração 1.5 – Reação de transesterificação ou alcóólise.

Fonte: Lôbo, Ferreira e Cruz (2009) (35).

Os alcoóis mais comumente utilizados são o metanol e o etanol, onde o uso do metanol se sobressai em relação ao etanol, por ser mais barato na maioria dos países. Diversos catalisadores podem ser aplicados, tais como ácidos, hidróxidos, alcóxidos e carbonatos de metais alcalinos, enzimas e bases não-iônicas (36). Foi demonstrado que os catalisadores alcalinos (hidróxidos de sódio e de potássio) ou os alcóxidos correspondentes proporcionam processos muito mais rápidos que

catalisadores ácidos (24). Costa Neto e outros (12) demonstraram que o maior rendimento para reações de produção de biodiesel a partir de óleos de fritura foi obtido com o metanol em meio alcalino, utilizando hidróxido de potássio como catalisador. A Ilustração 1.6 mostra o processo geral da reação de transesterificação.

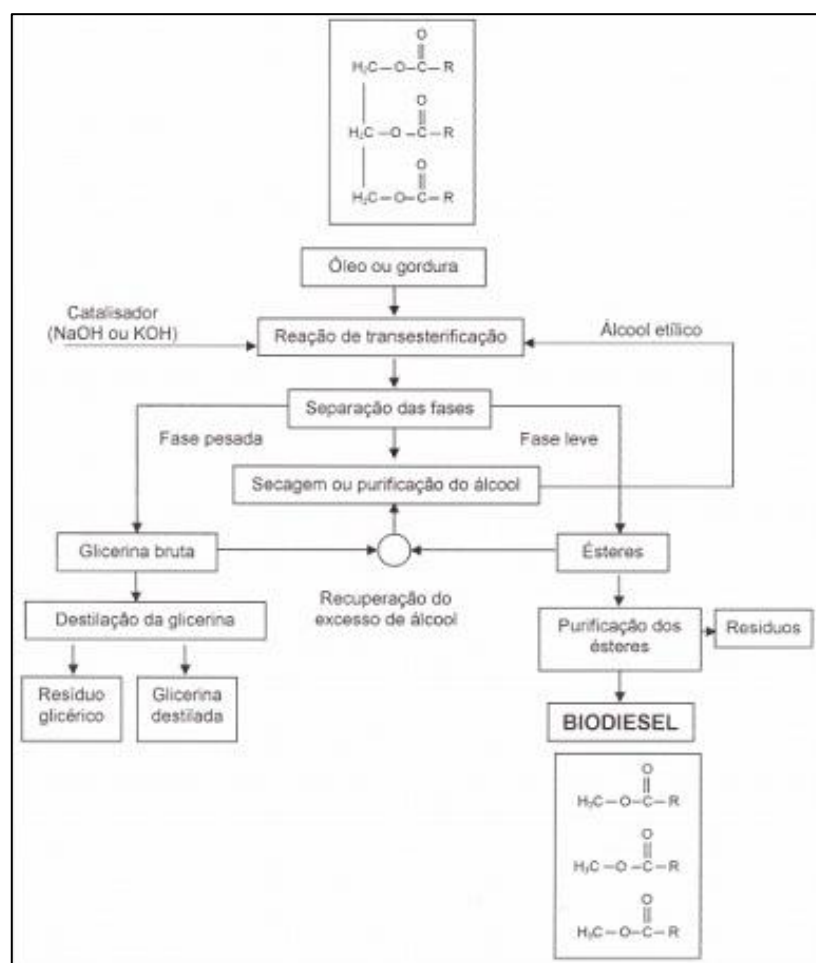


Ilustração 1.6 – Processo geral da reação de transesterificação.

Fonte: < <http://www.biodiesel.gov.br/docs/PLANONACIONALDOAGROENERGIA1.pdf> > (37)

O biodiesel é definido como sendo um produto composto por ésteres alquílicos de cadeia longa derivados dos ácidos graxos de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais, para uso em motores de ignição por compressão (25). Além de óleos vegetais e gordura animal, outros materiais como óleos utilizados para a cocção de alimentos (fritura) também são adequados para a produção de biodiesel; no entanto, mudanças no procedimento da reação são freqüentemente necessárias devido à presença de água e ácidos graxos livres (24).

A produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura apresenta vantagens e desvantagens. Uma vantagem importante é o fato de esta ser uma matéria-prima de baixo custo em comparação aos óleos não residuais comumente usados na produção de biodiesel. Porém, a principal desvantagem é que esta matéria prima apresenta alterações constitucionais e físico-químicas que são provocadas pelos diferentes processos de fritura, fazendo com que esses óleos tenham características distintas dependendo de sua utilização e bem diferentes dos óleos não residuais. As principais alterações observadas nesses óleos residuais são: escurecimento da cor devido à transferência de pigmentos dos alimentos e formação de compostos com duplas ligações conjugadas, formação de compostos ácidos e de polímeros devido a termo-oxidação, e, também, a presença de excesso de água devido ao contato com os alimentos.

1.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

1.4.1 Análise de variância (ANOVA) de medida repetida: análise univariada

1.4.1.1 Teste de hipóteses

Feita determinada afirmação sobre uma população, usualmente sobre um parâmetro dessa população, deseja-se saber se os resultados experimentais provenientes de uma amostra contrariam ou não tal afirmação. O procedimento utilizado para verificar essa afirmação é denominado teste de hipóteses.

O procedimento geral de um teste de hipóteses consiste, inicialmente, na formulação de duas hipóteses: a Hipótese Nula (H_0), que será testada, e a Hipótese Alternativa (H_1). A partir das informações contidas na amostra, criamos uma estatística para testarmos H_0 .

Associados a esse teste, existem os erros tipo 1 e tipo 2, os quais consistem em:

- **Erro tipo 1:** Rejeitar H_0 , quando H_0 é verdadeira.
- **Erro tipo 2:** Não rejeitar H_0 , quando H_0 é falsa.

Fixa-se, então, uma probabilidade α (alfa) de se cometer o erro tipo 1 e usa-se este valor para se definir a região crítica (regra de decisão). A região crítica é um intervalo numérico; após a estatística de teste ser calculada, caso seu valor pertença a esse intervalo, rejeita-se a hipótese nula.

O Erro Tipo 1 é controlável pois seu valor é fixado, uma que os testes são criados com base nele. Já o erro tipo 2 é variável, de acordo com o poder do teste, tamanho do erro tipo 1, tamanho amostral e outros fatores.

Um ponto importante a ser considerado é que se deve tomar H_0 como aquela hipótese que, quando rejeitada, conduza a um erro tipo 1 mais fácil de ser evitado, ou seja, deseja-se que a probabilidade de erro na rejeição da hipótese, caso seja verdadeira, seja pequena.

A probabilidade α é conhecida como a probabilidade do erro tipo 1 ocorrer, sendo um valor arbitrário que recebe o nome de *nível de significância*. Usualmente, o valor de α é fixado em 5% (38).

1.4.1.2 Valor-p

O método de construção de um teste de hipóteses parte da fixação do nível de significância α . Pode-se argumentar que esse procedimento conduzirá a rejeição da hipótese nula para um valor determinado de α e a não-rejeição da hipótese nula para um valor menor.

Outra maneira de proceder consiste em apresentar a *probabilidade de significância* ou ainda o *valor-p* do teste. A principal diferença está em não construir a região crítica. O que este método informa é a probabilidade de ocorrer valores da estatística mais extremos do que o observado, sob a hipótese de H_0 ser verdadeira.

Esse procedimento baseia-se no uso de uma escala de evidências sugerida por Fisher (Tabela 1.2). É tomado como ponto de referência o valor 0,05: valores do valor-p menores do que 0,05 indicam que a hipótese nula deve ser rejeitada (38).

Tabela 1.2 – Escala de significância de Fisher

Valor-p	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005	0,001
Natureza da evidência	Marginal	Moderada	Substancial	Forte	Muito forte	Fortíssima

1.4.1.3 Análise de variância (ANOVA)

A análise de variância é uma ferramenta estatística que, dentre outros objetivos, é utilizada para estimar as diferentes causas de variação nos resultados analíticos. A literatura recomenda a utilização da análise de variância de fator único para estimar a homogeneidade de uma amostragem, estimar a variância dos valores utilizados na regressão linear do estudo de estabilidade, comparar o efeito de diferentes tratamentos em uma determinada população, comparar mais de duas populações, dentre outras aplicações.

O procedimento comum para a formulação de uma análise de variância de efeitos fixos para um fator (One-way ANOVA) geralmente se baseia nas seguintes diretrizes:

- As hipóteses testadas são:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$$

H_1 : Ao menos um μ é diferente.

É fácil observar que, para o caso de apenas duas populações serem comparadas, a ANOVA de um fator é equivalente a um Teste t.

O procedimento da ANOVA particiona a variabilidade dos dados amostrais em dois componentes. A partir destes é que se chega à estatística de teste, que tem distribuição $F_{\alpha-1, n-\alpha}$ com um dado valor de α fixo. Assim, pode-se também obter o p-valor do teste e tomar a decisão de se rejeitar ou não a hipótese nula estabelecida.

É importante lembrar que os dados devem apresentar distribuição normal e ter as variâncias homocedásticas, ou seja, iguais entre os fatores.

Para se comparar a variância de mais de duas populações utiliza-se o *teste de Levene*.

Para identificar quais populações ou grupos apresentam valores semelhantes ou se destacam durante uma ANOVA utilizam-se os testes *Post-Hoc*. Como exemplo, podemos citar os testes de *Duncan*, *Tukey* e *Bonferroni* (38).

1.4.1.4 ANOVA fatorial e ANOVA de medida repetida

Diversos experimentos envolvem o estudo dos efeitos de dois ou mais fatores. Geralmente, para esses casos, utiliza-se um planejamento fatorial, por ser este mais eficiente. Através do mesmo, pode-se comparar simultaneamente a diferença entre vários fatores e níveis, verificar a amplitude da diferença dos resultados destes, além de ser uma útil ferramenta para identificação de interações e, na presença destas, evitar conclusões enganosas.

Utiliza-se para o cálculo das interações e diferenças entre os fatores a ANOVA fatorial, que é uma útil ferramenta de comparação entre grupos. Quando esses grupos consistem em diversas medidas de uma mesma amostra, ao invés de medidas únicas de diversas amostras, utiliza-se a ANOVA de medida repetida, que atende melhor a variação presente nesses casos (39).

1.4.2 Análise por componentes principais (PCA): análise multivariada

A análise por componentes principais (PCA) tem como principal aplicação a redução e a interpretação de dados, sendo freqüentemente utilizada como passo intermediário para maiores investigações.

A PCA pode ser resumida como sendo a transformação de um espaço dimensional com m variáveis (medidas), para um espaço com i novas variáveis, podendo i ser igual ou menor que m , de forma que o novo conjunto forme um conjunto de vetores ortonormais (vetores unitários e ortogonais entre si). Como resultado dessa transformação, as novas variáveis obtidas, chamadas de componentes principais (PC's), são combinações lineares das variáveis medidas

originais e são ortogonais entre si, ou seja, são completamente não correlacionadas. As PC's estão ordenadas em sequência que vai daquela com maior explicação da variação dos dados (primeira componente principal) para aquela com menor explicação da variação dos dados (última componente principal). Isso cria a possibilidade de decomposição da matriz de dados em variáveis significantes e não significantes, para a explicação da variação dos dados.

De forma geral e simplificada, as combinações lineares das m -variáveis originais que geram cada componente principal podem ser representadas pela equação 1.2.

$$PC_i = x_1p_{1i} + x_2p_{2i} + \dots + x_jp_{ji} \quad (1.2)$$

Nesta equação, x_j (para $j = 1, 2, \dots, m$) são variáveis originais e p_{ji} (para $j = 1, 2, \dots, m$) são os coeficientes que medem a importância de cada variável na i -ésima componente principal (PC_i), ou seja, o peso que cada variável tem naquela combinação linear. Esses pesos ou *loadings*, nada mais são do que o cosseno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável original e seu valor, portanto, estará sempre entre +1 e -1. Quanto mais próximo de ± 1 , maior a influência que esta determinada variável tem na descrição desta componente principal, e quanto mais próximo de zero este coeficiente estiver, menor a influência da variável naquela componente principal. Se o conjunto de dados contiver três variáveis, este irá possuir três PC's. Cabe salientar que uma variável pode possuir um peso considerável para uma determinada PC, mas desprezível para outra.

A projeção de cada amostra, de um universo de n amostras, neste novo sistema de eixos fornece os *scores*, e cada amostra terá, então, um valor de *score* para cada um dos novos eixos (as PC's). O gráfico dos *scores* poderá revelar agrupamentos ou tendências das amostras analisadas, que poderiam ser de difícil visualização no caso das variáveis originais.

Como dito anteriormente, os pesos são capazes de mostrar quais variáveis originais têm maior importância na combinação linear de cada componente principal. Através disso pode-se saber, por exemplo, que variáveis contribuem para a descrição desse ou daquele conjunto de amostras.

Um procedimento básico para melhorar a análise, de modo a reduzir a dimensão dos dados, é a escolha do número de componentes principais a serem utilizadas na descrição do sistema, mantendo apenas aquelas mais significativas, ou seja, aquelas que carregam maior variância dos dados.

A análise de componentes principais é largamente utilizada como método de análise exploratória de dados. Gráficos de *loadings* e *scores* revelam padrões característicos do comportamento de amostras em função de um conjunto de variáveis que dificilmente seriam reconhecidos pela observação de valores tabelados (40).

1.5 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral correlacionar a qualidade do biodiesel com a qualidade da matéria-prima empregada em sua produção.

Os objetivos específicos são:

- Produzir biodiesel empregando-se quatro fontes de óleo residual de fritura como matérias-primas.
- Realizar a caracterização físico-química (Teste de cor ASTM, Densidade, Viscosidade e Índice de Acidez Total) e elementar (teores de sódio, potássio, magnésio e cálcio) dos óleos residuais de fritura empregados na produção dos biodiesel.
- Realizar a caracterização físico-química e elementar dos biodiesel produzidos a partir dos óleos residuais de fritura.
- Avaliar a influência das características das matérias-primas sobre a qualidade dos biodiesel produzidos.
- Correlacionar as características físico-químicas e elementares dos óleos residuais de fritura com as características físico-químicas e elementares dos respectivos biodiesel.
- Avaliar qual (is) característica (s) físico-química (s) ou elementar (es) é (são) responsável (is) pela variação dos dados que determina a distinção entre os tipos de fonte de óleo residual de fritura.

- Avaliar qual (is) característica (s) físico-química (s) ou elementar (es) é (são) responsável (is) pela variação dos dados que determina a distinção entre biodiesel produzidos a partir de diferentes fontes de óleo residual de fritura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 DESCONTAMINAÇÃO DE VIDRARIAS

Todas as vidrarias utilizadas foram submetidas a uma prévia descontaminação, que consistiu em imersão em solução de detergente neutro 20% (v/v) por, no mínimo, 12 horas e subsequente lavagem com água corrente; em seguida, imersão em solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3 , Impex, São Paulo, Brasil) 15% (v/v) por, no mínimo, 12 horas e posterior lavagem com água deionizada. Finalmente, a secagem das vidrarias foi realizada em estufa a 60°C. Foram empregadas vidrarias descontaminadas para: a coleta dos óleos residuais de fritura e seu posterior armazenamento; armazenamento do óleo vegetal refinado; o processo de produção de biodiesel; e o armazenamento do biodiesel produzido. A descontaminação destas vidrarias teve por finalidade a remoção de metais que, caso fossem transferidos para as amostras, poderiam alterar suas características originais, comprometendo os resultados obtidos na determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio.

2.2 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL REFINADO E ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

2.2.1 Seleção das amostras de óleo vegetal refinado

Foram adquiridos, em supermercado local, 3 frascos de óleo refinado de soja da marca LIZA de lotes diferentes. Estas amostras receberam a seguinte designação: OS-01, OS-02 e OS-03.

2.2.2 Seleção das amostras de óleo residual de fritura

Foram coletadas 20 amostras de, aproximadamente, 1000 mL, de óleo residual de fritura em 4 estabelecimentos comerciais diferentes, sendo 5 amostras

representativas de cada estabelecimento comercial. Estas foram coletadas em semanas diferentes e acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 1000 mL previamente descontaminados. Os frascos contendo as amostras foram armazenados em geladeira. As informações sobre o tipo de estabelecimento comercial bem como o tipo de óleo empregado no processo de fritura dos alimentos estão descritas na Tabela 2.1. Foi realizada filtração dos óleos residuais de fritura coletados, para remoção de material suspenso, como restos alimentares, antes da armazenagem.

Kulkarni e Dalai (11) apontaram não haver necessidade de tratamento químico dos óleos residuais de fritura para a produção de biodiesel. No entanto, correções da acidez e remoção de água são processos que podem ser empregados dependendo-se do nível de degradação dos óleos residuais de fritura.

Tabela 2.1 – Informações sobre as fontes de óleo residual de fritura.*

Sigla da fonte de óleo residual de fritura	Tipo de estabelecimento comercial	Tipo de alimento submetido à fritura	Tipo de óleo empregado na fritura	Tipo de fritadeira	Tempo de utilização
OF1	Bar	Salgados diversos	Óleo vegetal refinado de soja	Fritadeira de alumínio	Até 3 dias
OF2	Quiosque de praia	Peixes	Óleo vegetal refinado de soja	Fritadeira de alumínio	Até 1 dia
OF3	Lanchonete universitária	Salgados diversos	Gordura vegetal**	Fritadeira elétrica em aço inoxidável	2 a 3 dias (5 a 7 dias no período de férias)
OF4	Restaurante	Salgados diversos e batata	Gordura vegetal**	Fritadeira elétrica em aço inoxidável	4 dias (2 a 3 dias quando movimento é maior)

*As fontes OF1, OF2 e OF3 realizam o descarte logo após a utilização; já a fonte OF4 armazena em bombona de 50 litros até que esta seja preenchida, sendo então recolhida por empresa produtora de biodiesel.

**Gordura vegetal produzida industrialmente a partir do processo de hidrogenação dos óleos vegetais de soja e algodão. Sua composição é de, aproximadamente, 70% de óleo de soja e 30% de óleo de algodão.

2.3 PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

As 23 amostras (20 amostras de óleo residual de fritura + 3 amostras de óleo refinado de soja) descritas no item 2.2 foram empregadas, individualmente, como matérias-primas para a produção de biodiesel. Desta forma, foram produzidas 23 amostras de biodiesel.

As amostras de biodiesel foram produzidas a partir da reação de transesterificação metílica básica, em que foram empregados álcool metílico (CH_3OH , Isofar, Rio de Janeiro, Brasil) e hidróxido de potássio (KOH , Proquimios, Rio de Janeiro, Brasil) como catalisador básico. Na reação de transesterificação, a relação álcool:óleo foi de, aproximadamente, 6:1 e utilizou-se 1% em massa de catalisador básico. A reação foi realizada à temperatura ambiente, sob agitação constante por uma hora.

A escolha da reação de transesterificação metílica básica justificou-se pelo fato de que a maior parte das amostras utilizadas como matérias-primas para a produção de biodiesel neste trabalho foram óleos residuais de fritura, e já foi demonstrado por Costa Neto e outros (12) que o maior rendimento para reações de produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura foi obtido com o metanol em meio alcalino. Além disso, segundo Ma e Hanna (26), a reação de transesterificação catalisada por álcalis é mais rápida que a reação de transesterificação catalisada por ácidos, além de ser mais comumente empregada comercialmente. A proporção álcool:óleo de 6:1 empregada na reação de transesterificação foi definida, na literatura, como sendo a proporção ideal quando a matéria-prima utilizada é o óleo refinado de soja (12, 16, 46-48), além de ser a proporção adotada em nível industrial. Segundo Encinar, González e Rodriguez-Reinares (16), a proporção álcool:óleo de 6:1 também foi a que proporcionou maiores rendimentos para a reação de transesterificação empregando-se óleos residuais de fritura como matéria-prima, como mostra a Ilustração 2.1.

Uma maneira fácil, rápida e barata para confirmar a produção de biodiesel é a medição da viscosidade do produto obtido (23). A diferença de viscosidade entre a matéria-prima empregada na reação de transesterificação e os metil-ésteres (biodiesel) resultantes da reação é de aproximadamente uma ordem de magnitude. Desta forma, a redução da viscosidade do produto obtido através da reação de

transesterificação, medida no biodiesel, foi a maneira empregada para confirmar sua produção.

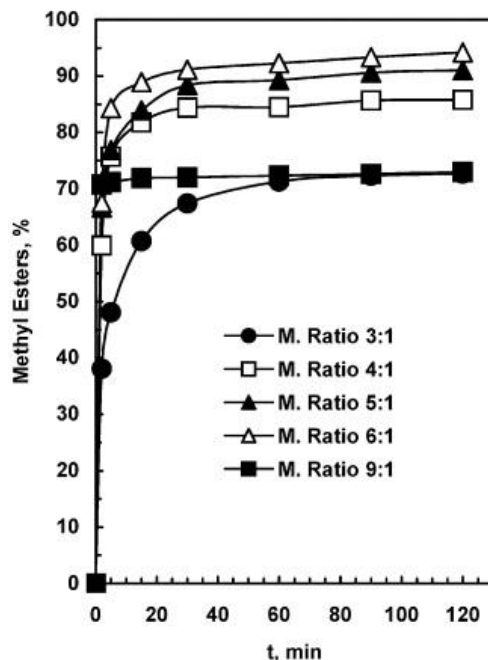


Ilustração 2.1 – Gráfico do rendimento em ésteres metílicos (biodiesel) (%) versus tempo (minutos). Influência da proporção molar metanol/óleo residual de fritura. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $[\text{KOH}] = 1\%$.

Fonte: Encinar, González, Rodrigues-Reinares (2005) (16).

O biodiesel produzido foi purificado em 4 etapas:

1) Decantação para separação do biodiesel da glicerina residual: devido à baixa solubilidade do glicerol em ésteres, sua separação geralmente ocorre rapidamente. Caso o metanol tenha sido empregado em excesso, este tende a agir como um emulsificador, retardando a separação do biodiesel e da glicerina (49). Como a estequiometria da reação de transesterificação exige uma relação álcool:óleo de 3:1, a proporção de 6:1 empregada neste trabalho representa a utilização em excesso do metanol, justificada pela necessidade de aumentar o rendimento da reação, uma vez que favorece a reação no sentido da produção do biodiesel. Contudo, este excesso de metanol não deve ser removido durante a reação até que toda glicerina seja separada do biodiesel, devido ao caráter reversível da reação de transesterificação.

2) Lavagens seqüenciais do biodiesel com solução aquosa de ácido clorídrico (Cromoline, São Paulo, Brasil) 0,5% (v/v) para neutralização da acidez: após a separação da maior parte da glicerina residual, uma solução ácida é adicionada ao biodiesel com a finalidade de neutralizar o catalisador básico residual (KOH) e desfazer sabões que podem ter sido formados durante a reação. Esses sabões reagirão com a solução ácida para formar sais solúveis em água e ácidos graxos livres. Os sais serão removidos durante a etapa de lavagem com água ultra pura levemente aquecida (próxima etapa) e os ácidos graxos livres ficarão no biodiesel.

3) Lavagens seqüenciais do biodiesel com água ultra pura – obtida através de um sistema Purelab Classic DIMK2 (Elga, Saint Maurice, França) – levemente aquecida para retirada de metais e álcool metílico residuais: esta etapa destina-se a remover quaisquer resíduos de catalisador, sabões, sais, metanol, ou glicerol livre do biodiesel. A etapa de neutralização (etapa anterior) realizada *antes* das lavagens com água ultra pura reduz a quantidade de água requerida e minimiza o potencial para formar emulsões quando a água é adicionada ao biodiesel.

4) Eliminação da água residual da etapa anterior utilizando um evaporador rotativo modelo Q344B2 (Quimis, São Paulo, Brasil), sob aquecimento a 50°C por uma hora: os agentes dessecantes mais comumente empregados na remoção da água residual do processo de purificação do biodiesel são o sulfato de sódio anidro (25, 50) e o sulfato de magnésio (51). No entanto, estes agentes dessecantes não foram empregados neste trabalho para evitar que quantidades residuais de sódio e magnésio permanecessem no biodiesel, uma vez que a determinação desses elementos foi realizada também no biodiesel.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL REFINADO, ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E BIODIESEL

As 46 amostras (20 amostras de óleo residual de fritura + 20 amostras de biodiesel de óleo residual de fritura + 3 amostras de óleo refinado de soja + 3 amostras de biodiesel de óleo refinado de soja) foram caracterizadas através das análises de densidade, teste de cor ASTM, viscosidade, índice de acidez total,

quantificação de Na, K, Ca e Mg. A tabela 2.2 apresenta os códigos utilizados para cada amostra.

Tabela 2.2 – Codificação das amostras de óleo vegetal refinado, óleo residual de fritura e biodiesel.

Amostras	
Amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura	Amostras dos respectivos biodiesel
OS-01 a OS-03; OF1-01 a OF1-05; OF2-01 a OF2-05; OF3-01 a OF3-05; OF4-01 a OF4-05	BDOS-01 a BDOS-03; BDOF1-01 a BDOF1-05; BDOF2-01 a BDOF2-05; BDOF3-01 a BDOF3-05; BDOF4-01 a BDOF4-05

2.4.1 Teste de cor ASTM

Todas as amostras foram submetidas ao teste de cor ASTM através de um colorímetro modelo Orberco-Hellige Pocket Comparator (Hellige, Rio Grande do Sul, Brasil), segundo o método normalizado ASTM D 1500-07 (41). Este teste consiste no preenchimento de duas cubetas transparentes de vidro: uma é preenchida com a amostra e outra com água ultra pura. A cor da amostra é, então, determinada mediante comparação com sistema padrão de cores presente no colorímetro, que consiste em discos de vidro coloridos com valores que variam de 0,5 a 8,0. O resultado foi reportado em valores absolutos que variaram de 0,5 a 8,0 (quanto maior esse valor, mais intensa é a cor da amostra), seguidos do termo “cor ASTM”. Quando um valor exato não foi encontrado e a cor da amostra ficou entre duas cores padrões, o maior valor foi reportado, como sugerido pelo método normalizado.

2.4.2 Densidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da densidade a 20°C através de um densímetro modelo DMA 4500 (Anton Paar, Graz, Áustria), segundo o método normalizado ASTM D 4052-09 (42). O procedimento consiste na injeção manual de, aproximadamente, 2 mL da amostra em um tubo-U oscilante. A mudança na frequência de oscilação deste tubo, que é causada pela alteração de sua massa, é comparada aos seus dados de calibração armazenados no densímetro. O

resultado foi reportado em quilogramas por metro cúbico (kg/m^3), com quatro algarismos significativos. Este procedimento foi realizado em triplicata.

2.4.3 Viscosidade

Todas as amostras foram submetidas à medição da viscosidade cinemática a 40°C empregando-se um banho termostático modelo CT 52 com sensor automático modelo AVS 350 (Schott, Mainz, Alemanha), segundo o método normalizado ASTM D 445-09 (43). Para as amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura foi utilizado o tubo viscosímetro capilar de vidro calibrado n° 200 (Schott, Mainz, Alemanha), que possui a faixa de 20 a $100 \text{ mm}^2/\text{s}$. Para as amostras de biodiesel foi utilizado o tubo viscosímetro capilar de vidro calibrado n° 100 (Schott, Mainz, Alemanha), que possui a faixa de 3 a $15 \text{ mm}^2/\text{s}$. O procedimento consiste em registrar o tempo de escoamento sob efeito da gravidade e por capilaridade de, aproximadamente, 10 mL de amostra através de um tubo viscosímetro de vidro calibrado, que está imerso em um banho termostatizado a 40°C . O sensor automático AVS 350 é responsável pelo registro do tempo de escoamento, em segundos (s). A viscosidade cinemática foi obtida pelo produto do tempo de escoamento, em segundos (s), e a constante de calibração do tubo viscosímetro, em milímetros quadrados por segundo ao quadrado (mm^2/s^2). O resultado foi, então, reportado em milímetros quadrados por segundo (mm^2/s), com quatro algarismos significativos. Este procedimento foi realizado em triplicata.

2.4.4 Índice de acidez total

2.4.4.1 Índice de acidez total das amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura

O índice de acidez total das amostras de óleo refinado de soja e óleo residual de fritura foi determinado através de titulação manual, segundo adaptação do método IAL 325/IV-2008 (44). Este consiste na dissolução de cerca de 2 gramas de amostra em 25 mL de solução de éter-álcool 2:1 neutra (éter etílico: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, Merck,

Darmstadt, Alemanha; álcool etílico: C_2H_6O , Dinâmica, São Paulo, Brasil) e adição de 2 gotas de solução indicadora ácido-básica fenolftaleína 1% m/v (RioLab, Rio de Janeiro, Brasil). Em seguida, essa mistura foi titulada manualmente com solução aquosa de hidróxido de potássio 0,01 mol/L previamente padronizada (KOH, Proquimios, Rio de Janeiro, Brasil) até o aparecimento da coloração rósea. Vale ressaltar que alíquotas de 25 mL de solução de éter-álcool 2:1 neutra foram também tituladas, para efeito de branco. A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Os resultados foram reportados em miligramas de KOH por grama de amostra (mg KOH/g amostra), com resolução de 0,01 mg KOH/g amostra*.

*O método IAL 325/IV-2008 não especifica com qual resolução o resultado deve ser reportado. Sendo assim, foi adotada a resolução especificada no método normalizado ASTM D 664-09.

2.4.4.2 Índice de acidez total das amostras de biodiesel

O índice de acidez total das amostras de biodiesel foi determinado através de titulação potenciométrica empregando-se o potenciômetro modelo Titrando 836 com dosino 800 e agitador magnético 801 (Metrohm, Herisau, Suíça), segundo o método normalizado ASTM D 664-09 (*Método de teste B*) (45). Este consiste na dissolução de cerca de 5 gramas de amostra em 50 mL de solvente de titulação, preparado com a seguinte proporção em volume: 50% de tolueno (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), 49,5% de 2-propanol anidro (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e 0,5% de água ultra pura. Em seguida, essa mistura foi titulada potenciometricamente com solução alcóolica de hidróxido de potássio 0,01 mol/L previamente padronizada (KOH, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) usando um eletrodo combinado de vidro para pH modelo Solvotrode (Metrohm, Herisau, Suíça) específico para meio orgânico. Vale ressaltar que alíquotas de 50 mL do solvente de titulação foram também tituladas, para efeito de branco. A titulação das amostras foi realizada em triplicata. Os resultados foram reportados em miligramas de KOH por grama de amostra (mg KOH/g amostra), com resolução de 0,01 mg KOH/g amostra..

2.4.5 Determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio (Na, K, Ca e Mg)

Os teores de Na, K, Ca e Mg foram determinados em todas as amostras empregando-se um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) modelo OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer Instruments, Massachusetts, Estados Unidos) com nebulizador Meinhard tipo K acoplado a câmara ciclônica Twister (para amostras orgânicas) com saída lateral para introdução de gás oxigênio – para determinar Na e K – ou sem saída lateral – para determinar Ca e Mg –, e injetor de quartzo de 1,8 milímetros de diâmetro interno, segundo o método normalizado ABNT NBR 15553:2008 (46). Os gases empregados foram: argônio liquefeito 99,99% (Linde, Rio de Janeiro, Brasil), como gás do plasma (15 L/min), auxiliar na tocha (1 L/min) e carreador no nebulizador (0,35 L/min); e oxigênio, nas determinações de Na e K, para atenuar as bandas de emissão do carbono, que interferem nas linhas de emissão desses elementos. Soluções analíticas orgânicas intermediárias de Na, K, Ca e Mg foram preparadas pela diluição de soluções estoque monoelementares de 5000 µg/g em óleo (Conostan, Houston, Estados Unidos) com uma mistura de xileno/óleo mineral (90/10)% (ambos Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Para as amostras, cerca de um grama das mesmas foi pesado em frascos de polietileno descontaminados e diluído a cerca de 10 mL com uma mistura de xileno/óleo mineral (90/10)%. As leituras no espectrômetro foram realizadas em triplicata. Os resultados foram reportados em miligramas por quilogramas (mg/kg), com resolução de 0,1 mg/kg.

2.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

2.5.1 Análise estatística univariada: Análise de variância (ANOVA) de medida repetida

Para avaliar se a qualidade do óleo residual de fritura e do seu respectivo biodiesel é afetada pelas características da matriz empregada (óleo ou gordura vegetal), realizou-se a análise de variância. Para esta avaliação, empregou-se a

Análise de Variância (ANOVA) de medida repetida. Em seguida, foi realizado o Teste de Tukey, para avaliar quais grupos apresentavam semelhanças entre si. As análises realizadas e os gráficos gerados empregaram os pacotes estatísticos SPSS e STATISTICA.

2.5.2 Correlações entre as variáveis

Uma vez avaliada a influência do tipo de matriz (óleo ou gordura vegetal) e/ou do tipo de fonte nas características do biodiesel produzido, estudou-se a correlação existente entre todos os parâmetros, com a finalidade de ressaltar a dependência entre eles. Os cálculos das correlações foram realizados utilizando-se o software Minitab 15.

2.5.3 Análise multivariada: Análise por componentes principais (PCA)

Uma vez demonstrado o grau de dependência entre alguns dos parâmetros estudados, utilizou-se a análise multivariada para determinar qual (is) desses parâmetros apresentavam maior variabilidade dos resultados em função das diferentes fontes empregadas na produção de biodiesel. Em outras palavras, qual (is) dessas variáveis foi (foram) determinante (s) para distinguir as diferentes fontes empregadas na produção de biodiesel.

Para isso, foi realizada a Análise por Componentes Principais (PCA) utilizando todas as amostras com o objetivo de, a partir dos gráficos dos *scores*, tentar identificá-las de acordo com o tipo de fonte de óleo residual empregada na produção do biodiesel (OF1, OF2, OF3 e OF4). Quando necessário, calculou-se a correlação entre cada componente principal (PC) e as fontes de óleo residual de fritura, seguida da geração de gráficos 3D dos *scores*. A PCA também objetivou identificar amostras anômalas (*outliers*).

As análises realizadas e os gráficos gerados empregaram o software Minitab 15, a partir dos dados normalizados (matriz de correlação).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL

A purificação do biodiesel produzido é uma etapa de extrema importância, que define a aceitação deste combustível junto à legislação vigente que regulamenta os critérios para sua comercialização. Decorrida uma hora da reação de transesterificação, e efetuada a purificação do biodiesel em 4 etapas, o aspecto final do biodiesel produzido pode ser observado na Ilustração 3.1.



Ilustração 3.1 – Etapas de purificação do biodiesel: a) Separação do biodiesel (fase superior) da glicerina (fase inferior); b) Eliminação da água residual (aspecto antes do início da etapa); c) Aspecto após o final da etapa de eliminação da água residual.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO VEGETAL REFINADO, ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E BIODIESEL

3.2.1 Teste de cor ASTM

3.2.1.1 Teste de cor ASTM dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura

A Tabela 3.1 apresenta os resultados do teste de cor ASTM para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura.

Tabela 3.1 – Resultados do teste de cor ASTM* para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura.

Coletas	OS	OF1	OF2	OF3	OF4
1	0,5	2,5	5,0	3,5	5,5
2	0,5	3,0	5,0	3,0	3,5
3	0,5	2,5	5,5	2,5	3,0
4	-	2,0	4,5	2,5	5,0
5	-	2,5	5,0	3,5	6,0
Média ± desv. pad.	0,5	2,5 ± 0,4	5,0 ± 0,4	3,0 ± 0,5	4,5 ± 1,3

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 1.

Pode-se observar a acentuada diferença entre os resultados do teste de cor ASTM para os óleos vegetais refinados e os óleos residuais de fritura. A cor é uma indicação da degradação e/ou da presença de impurezas no óleo. Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradações tanto hidrolíticas quanto oxidativas. A oxidação é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e sensoriais do óleo, e é acelerada pela alta temperatura empregada no processo de fritura (13). O óleo torna-se escuro. Isso é confirmado pelos resultados de cor elevados dos óleos residuais de fritura, quando comparados aos óleos vegetais refinados (Tabela 3.1). As alterações na cor dos óleos devem-se, provavelmente, à formação de ligações duplas conjugadas formadas durante o processo de fritura. Além disso, os alimentos podem transferir pigmentos aos óleos durante o processo de fritura, bem como partículas, que se queimam e alteram a cor e o odor do óleo (53-55). Na Tabela 3.1, as diferenças nos resultados de cor ASTM encontradas para uma mesma fonte de óleo residual de fritura (Exemplo: o OF1 apresentou resultados de cor ASTM variando entre 2,0 a 3,0) refletem as variações no tempo de utilização do óleo e, possivelmente, das temperaturas atingidas pelo óleo. No entanto, essas diferenças foram relativamente constantes para cada fonte de óleo residual de fritura. Observou-se uma amplitude dos resultados (diferença entre o maior e o menor resultado) igual a 1,0 para os óleos OF1, OF2 e OF3, denotando que as condições de utilização do óleo por estes estabelecimentos são relativamente constantes ao longo do tempo. O mesmo não

se deu com o óleo OF4, que apresentou uma amplitude dos resultados igual a 3,0. Além dos fatores já mencionados que explicam essas variações, pode-se adicionar o fato de que, em determinado período, o estabelecimento pode ter apresentado maior fluxo de comercialização, requerendo maior tempo de utilização do óleo. O fato é que o tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado (13). Além disso, as diferenças nos resultados de cor dos óleos residuais de fritura de um estabelecimento para outro refletem os tipos diferenciados de alimentos submetidos ao processo de fritura, gerando pigmentos e partículas também diferenciados e que são transferidos aos óleos.

3.2.1.2 Teste de cor ASTM dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

A Tabela 3.2 apresenta os resultados do teste de cor ASTM para os biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Tabela 3.2 – Resultados do teste de cor ASTM* para os biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Coleta do óleo	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
1	0,5	2,0	4,5	3,0	3,5
2	0,5	2,0	4,0	2,0	2,0
3	0,5	2,0	4,5	2,0	2,0
4	-	1,5	4,0	2,5	4,0
5	-	1,5	4,0	2,0	3,5
Média ± desv. pad.	0,5	2,0 ± 0,3	4,0 ± 0,3	2,5 ± 0,5	3,0 ± 0,9

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 2.

Pode-se observar que, à exceção do BDOS, os biodiesel produzidos a partir de óleos residuais de fritura apresentaram resultados de cor ASTM inferiores quando

comparados aos óleos que os originaram. Essa redução na cor, embora não tenha sido acentuada, pode ser explicada pelas sucessivas lavagens do biodiesel com solução aquosa ácida e água ultra pura levemente aquecida durante as etapas de sua purificação, que podem ter removido impurezas provenientes dos óleos residuais de fritura. De modo geral, os resultados de cor dos biodiesel estão diretamente relacionados ao nível de degradação dos óleos que o originaram.

3.2.2 Densidade

3.2.2.1 Densidade dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura

O conhecimento de propriedades termofísicas – como a densidade – dos óleos vegetais é de fundamental importância para as indústrias de produção e refino desses óleos, principalmente na consecução das etapas de projeto de equipamentos e de processos, ou mesmo para a especificação de produtos (56). A densidade dos óleos vegetais depende de sua composição em ácidos graxos e/ou da presença de impurezas (57).

A Tabela 3.3 apresenta os resultados de densidade dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.

Em média, a densidade dos óleos residuais de fritura OF1 e OF2 (os quais empregaram óleos vegetais no processo de fritura) foi maior que a densidade do óleo refinado de soja (OS). Isso pode ser explicado pelo teor elevado de impurezas dos óleos residuais de fritura em relação ao óleo refinado de soja.

Tabela 3.3 – Resultados de densidade* dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.

Densidade a 20°C (kg/m ³)					
Coletas	OS	OF1	OF2	OF3	OF4
1	920,4	922,4	925,5	919,2	918,7
2	920,7	923,3	924,0	919,6	918,9
3	919,6	921,4	924,1	918,9	919,4
4	-	918,9	924,2	916,5	915,6
5	-	920,5	923,7	914,7	914,4
Média ± desv. pad.	920,2 ± 0,6	921,3 ± 1,7	924,3 ± 0,7	917,8 ± 2,1	917,4 ± 2,3

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 1.

3.2.2.2 Densidade dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

A densidade e a viscosidade são propriedades fluidodinâmicas que exercem influência na circulação e na injeção do combustível em motores do ciclo diesel. A densidade é importante, principalmente, nesses sistemas fechados de combustão, porque exerce influência na eficiência de atomização do combustível (52). Em geral, essas propriedades no biodiesel são semelhantes às do óleo diesel mineral, o que possibilita sua mistura ao óleo diesel.

A densidade do biodiesel está diretamente ligada à estrutura molecular dos alquilésteres formados durante a reação de transesterificação. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel, como por exemplo, o álcool e substâncias adulterantes (35).

A Tabela 3.4 apresenta os resultados de densidade dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Tabela 3.4 – Resultados de densidade* dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Densidade a 20°C (kg/m ³)					
Coleta dos óleos	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
1	884,0	885,7	888,3	883,2	884,6
2	886,0	886,6	888,2	882,7	880,7
3	887,1	885,2	887,9	882,2	879,3
4	-	883,5	888,9	886,1	882,3
5	-	885,7	887,7	880,6	883,3
Média ± desv. pad.	885,7 ± 1,6	885,3 ± 1,2	888,2 ± 0,5	883,0 ± 2,0	882,0 ± 2,1

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 2.

A partir dos resultados mostrados na Tabela 3.4, observou-se que o perfil de densidade dos biodiesel produzidos está diretamente relacionado com a densidade dos óleos que os originaram (Tabela 3.3). No entanto, as diferenças encontradas entre as fontes de óleo residual de fritura não afetaram a qualidade dos biodiesel produzidos, uma vez que todos se assemelharam à densidade do óleo diesel mineral, como mostram alguns trabalhos encontrados na literatura (57-59). Além disso, como a densidade no biodiesel é também influenciada pela presença de impurezas, variações ocorridas durante as etapas de purificação dos biodiesel podem explicar as diferenças mostradas na Tabela 3.4. Soma-se a isso o fato de que as reações de transesterificação apresentam rendimentos variados, dependendo das condições empregadas. Uma taxa de conversão elevada representa uma alta taxa de conversão dos triglicerídeos em monoalquilésteres, com reduzidas quantidades residuais de mono, di e triglicerídeos. Sendo assim, a densidade medida no biodiesel também é um parâmetro útil para avaliar a eficiência da reação de transesterificação, uma vez que misturas contendo monoalquilésteres, mono, di e triglicerídeos – ou seja, indicando uma baixa taxa de conversão na produção do biodiesel – apresentarão densidade maior que o monoalquiléster puro (60). Esta informação pode ser utilizada para explicar a diferença de densidade entre

os biodiesel BDOF1 e BDOF2, por exemplo. A densidade média maior encontrada para o BDOF2 em relação ao BDOF1 pode representar uma eficiência menor ocorrida em sua reação de transesterificação.

3.2.3 Viscosidade

3.2.3.1 Viscosidade dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura

A alta viscosidade dos óleos e gorduras vegetais é um dos principais fatores limitantes para sua aplicação direta em motores como combustíveis.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados de viscosidade dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.

Tabela 3.5 – Resultados de viscosidade* dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.

Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)					
Coletas	OS	OF1	OF2	OF3	OF4
1	32,39	38,44	41,54	43,75	41,27
2	32,94	39,50	39,40	43,48	39,77
3	31,05	35,63	40,00	43,59	41,06
4	-	34,58	39,37	41,58	42,83
5	-	34,86	38,36	45,34	41,03
Média ± desv. pad.	32,13 ± 0,97	36,60 ± 2,23	39,73 ± 1,17	43,55 ± 1,34	41,19 ± 1,09

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 1.

A partir da Tabela 3.5, observou-se que todos os óleos residuais de fritura apresentaram viscosidade maior que o óleo refinado de soja. Isso é explicado pela formação de polímeros durante o processo de fritura. O aquecimento dos óleos e

gorduras na presença do oxigênio do ar promove sua oxidação térmica, gerando compostos radiculares instáveis, os quais provocam a formação de polímeros (20). O aumento da viscosidade também é causado pela formação de subprodutos lipídicos, como os monômeros cíclicos de ácidos graxos, que é favorecida pelas altas temperaturas atingidas no processo de fritura (62). Já as diferenças encontradas entre os óleos residuais de fritura podem ser justificadas pelas variações no tempo de utilização e nas temperaturas alcançadas durante a cocção. É sabido que as gorduras vegetais são mais viscosas que os óleos vegetais, pois são fluidos que apresentam maiores dificuldades no escoamento. Isso pode ser observado pelos resultados dos óleos residuais de fritura OF3 e OF4 que, em média, apresentaram viscosidade maior que os óleos residuais de fritura OF1 e OF2.

3.2.3.2 Viscosidade dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

Ainda mais do que a densidade, a viscosidade do biodiesel é uma importante propriedade relacionada à atomização do combustível, bem como sua distribuição no motor. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (35).

A Tabela 3.6 apresenta os resultados de viscosidade dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

A redução acentuada da viscosidade dos biodiesel (Tabela 3.6) em relação à matéria-prima (Tabela 3.5) deve-se à reação de transesterificação, que proporciona a formação de ésteres estruturalmente mais simples que os triglicerídeos. Embora o perfil de viscosidade dos biodiesel produzidos esteja diretamente relacionado com a viscosidade dos óleos que os originaram, outros fatores também podem justificar as diferenças encontradas na Tabela 3.6, como a reação incompleta de transesterificação ou a ineficiência na purificação do biodiesel, deixando glicerina

livre ou conjugada na fase dos alquilésteres formados. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam sua viscosidade. De fato, a presença de glicerídeos altera a viscosidade aparente dos alquilésteres, revelando a extensão da reação de transesterificação e da pureza na fase dos alquilésteres (52).

Tabela 3.6 – Resultados de viscosidade* dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)					
Coleta dos óleos	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
1	4,537	4,951	5,102	5,516	6,012
2	4,891	5,143	5,291	5,554	5,371
3	5,019	4,858	5,218	5,565	5,266
4	-	4,826	5,316	6,934	6,220
5	-	5,098	5,094	6,167	7,048
Média ± desv. pad.	4,816 ± 0,250	4,975 ± 0,141	5,204 ± 0,104	5,947 ± 0,614	5,983 ± 0,721

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 2.

3.2.4 Índice de acidez total

3.2.4.1 Índice de acidez total dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura

Os óleos e gorduras vegetais são formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis (triglicerídeos) e por vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, esteróis e vitaminas (20). O índice de acidez total, medido em óleos e gorduras, quantifica o teor dos ácidos graxos livres.

A Tabela 3.7 apresenta os resultados de índice de acidez total dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.

Tabela 3.7 – Resultados de índice de acidez total* dos óleos vegetais refinados e óleos residuais de fritura.

Índice de acidez total (mg KOH/g amostra)					
Coletas	OS	OF1	OF2	OF3	OF4
1	0,12	1,00	1,21	1,77	4,18
2	0,78	0,90	0,94	1,72	2,23
3	0,13	1,14	1,12	1,69	1,69
4	-	0,61	0,92	1,71	3,66
5	-	0,68	0,88	2,21	4,81
Média ± desv. pad.	0,34 ± 0,38	0,87 ± 0,22	1,01 ± 0,14	1,82 ± 0,22	3,31 ± 1,32

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 1.

Pela análise da Tabela 3.7, observou-se que todos os óleos residuais de fritura apresentaram maior índice de acidez total quando comparados ao óleo refinado de soja. Isso se deve ao processo de fritura, onde a água proveniente dos alimentos submetida à altas temperaturas, favorece a hidrólise dos triglicerídeos, resultando na liberação de ácidos graxos livres, glicerina, mono- e diglicerídeos (20). Além disso, a hidrólise também é favorecida quando os óleos e gorduras são submetidos a longos períodos de aquecimento. Isso pode explicar as diferenças encontradas entre os óleos residuais de fritura. Destaca-se o índice de acidez total do OF4, indicando sua elevada degradação.

3.2.4.2 Índice de acidez total dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

O índice de acidez total, medido no biodiesel, quantifica o teor dos ácidos graxos livres no combustível recém-preparado e os ácidos graxos livres derivados da degradação no combustível usado ou estocado. Caso ácidos minerais tenham sido

empregados no processo de produção de biodiesel, sua presença também é medida. A acidez é influenciada pelo tipo de matéria-prima utilizada e pelo grau de refinamento do biodiesel. A estocagem do biodiesel pode elevar sua acidez, devido a processos degradativos. Os biodiesel com elevada acidez são indesejáveis, pois são responsáveis por processos corrosivos e formação de depósitos dentro do motor.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados de índice de acidez total dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Tabela 3.8 – Resultados de índice de acidez total* dos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Índice de acidez total (mg KOH/g amostra)					
Coleta dos óleos	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
1	0,48	0,44	0,64	0,36	0,62
2	0,27	0,41	0,56	0,34	0,07
3	0,06	0,27	0,51	0,28	0,23
4	-	0,24	0,43	0,14	0,32
5	-	0,51	0,42	0,37	0,58
Média ± desv. pad.	0,27 ± 0,21	0,37 ± 0,12	0,51 ± 0,09	0,30 ± 0,10	0,36 ± 0,23

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 2.

Embora o perfil de índice de acidez total dos biodiesel produzidos esteja diretamente relacionado com a qualidade dos óleos que os originaram, os procedimentos adotados na produção e purificação dos biodiesel parecem ter sido eficazes na diminuição da acidez. Para explicar, por exemplo, as variações de acidez encontradas para o BDOF4 (Tabela 3.8), recorreu-se ao processo de produção e purificação do biodiesel. A catálise básica pode favorecer a indesejada saponificação, que ocorre quando as bases em contato com os ácidos graxos formam sais derivados dos ácidos, denominados sabões. Além disso, a catálise básica exige a neutralização do biodiesel com o emprego de ácidos; esta

acidificação, quando em presença de sabões, pode originar ácidos graxos livres. Ou seja, as condições em que ocorre a reação de transesterificação podem afetar a acidez final do biodiesel.

3.2.5 Determinação de sódio, potássio, cálcio e magnésio (Na, K, Ca e Mg)

3.2.5.1 Determinação de Na, K, Ca e Mg nos óleos vegetais refinados e nos óleos residuais de fritura

A Tabela 3.9 apresenta os resultados de Na, K, Ca e Mg nos óleos vegetais refinados e nos óleos residuais de fritura.

Os dados da Tabela 3.9 mostram que, para os elementos Na e K, os óleos residuais de fritura apresentaram teores mais elevados quando comparados ao óleo refinado de soja. Isso indica que, durante o processo de fritura, estes elementos foram transferidos dos alimentos para o óleo empregado na fritura. A própria constituição dos alimentos, bem como os produtos adicionados à eles, como temperos, apresentam altos teores desses elementos, como é possível constatar através dos rótulos dos produtos comercializados. Já para os elementos Ca e Mg, não houve diferença considerável entre os teores apresentados pelos óleos residuais de fritura e o óleo refinado de soja. Ou seja, a composição desses elementos nos óleos submetidos à fritura não foi alterada durante o processo de cocção.

Tabela 3.9 – Resultados de Na, K, Ca e Mg* nos óleos vegetais refinados e nos óleos residuais de fritura.

Determinação de Na, K, Ca e Mg (mg/kg)						
Elemento	Coletas	OS	OF1	OF2	OF3	OF4
Na	1	0,6	7,3	8,3	3,4	2,0
	2	2,9	1,9	3,2	5,3	0,9
	3	2,0	3,3	4,2	4,8	1,6
	4	-	1,9	5,2	1,0	1,2
	5	-	2,7	7,1	1,2	3,6
	$M \pm DP^{**}$	$1,8 \pm 1,2$	$3,4 \pm 2,3$	$5,6 \pm 2,1$	$3,1 \pm 2,0$	$1,9 \pm 1,1$
K	1	0,4	2,6	2,9	1,0	2,6
	2	1,7	0,9	3,0	1,2	0,3
	3	0,4	1,5	4,4	1,0	0,5
	4	-	1,2	2,3	1,7	1,0
	5	-	1,9	2,5	1,0	2,0
	$M \pm DP$	$0,8 \pm 0,8$	$1,6 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,3$	$1,3 \pm 1,0$
Ca	1	0,5	0,5	0,5	0,9	0,3
	2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,2
	3	1,4	0,2	0,4	0,3	0,3
	4	-	0,3	0,4	0,5	0,1
	5	-	0,9	0,4	0,2	0,2
	$M \pm DP$	$0,8 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$
Mg	1	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1
	2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0
	3	0,7	0,1	0,3	0,1	0,1
	4	-	0,1	0,3	0,1	0,0
	5	-	0,5	0,4	0,0	0,1
	$M \pm DP$	$0,3 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$

*Estes resultados representam as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 1. **($M \pm DP$): média \pm desvio-padrão.

3.2.5.2 Determinação de Na, K, Ca e Mg nos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura

A presença de metais no biodiesel é indesejável, pois desqualifica o combustível, uma vez que podem causar processos corrosivos e entupimento nos motores automotivos, diminuindo seu desempenho.

Os íons metálicos podem ser introduzidos ao biodiesel durante o processo de produção. Enquanto os metais alcalinos (Na, K) derivam dos resíduos dos catalisadores empregados na reação de transesterificação, os metais alcalino-terrosos (Ca, Mg) podem ser originados da matéria-prima ou da água de lavagem utilizada na purificação do biodiesel. Sódio e potássio estão associados à formação de cinzas dentro do motor e sabões de cálcio são responsáveis por obstruções nas bombas injetoras (63).

A produção dos biodiesel nesse trabalho empregou a catálise básica, mediante a utilização do hidróxido de potássio como catalisador. A determinação de K no biodiesel foi, portanto, a mais relevante dentre os outros elementos, uma vez que serviu de monitoramento da eficácia do processo de purificação do biodiesel.

A Tabela 3.10 apresenta os resultados de Na, K, Ca e Mg nos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Observou-se, pela Tabela 3.10, que houve redução do teor de Na dos biodiesel, quando comparados aos dados da Tabela 3.9. As sucessivas lavagens do biodiesel, com solução aquosa ácida e água ultra pura levemente aquecida, podem ter favorecido a remoção desse elemento. Já os teores de Ca e Mg foram maiores nos biodiesel em relação aos óleos que os originaram. Impurezas contendo Ca e Mg presentes nos reagentes ou na água utilizados durante a produção e purificação do biodiesel podem justificar esse aumento. O comportamento do teor de K merece nossa maior consideração, uma vez que o hidróxido de potássio foi empregado como catalisador na reação de transesterificação. Os teores de K nos biodiesel foram muito elevados quando comparados aos seus óleos de origem e as etapas de purificação dos biodiesel não foram suficientes para remover esse elemento ou reduzi-lo a um nível aceitável. Esse fato mostra que há a necessidade de ajustes nas etapas de purificação do biodiesel, tornando-as mais eficazes.

Tabela 3.10 – Resultados de Na, K, Ca e Mg* nos biodiesel de óleos vegetais refinados e de óleos residuais de fritura.

Determinação de Na, K, Ca e Mg (mg/kg)						
Elemento	Coletas	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
Na	1	0,4	1,0	1,8	1,2	2,3
	2	1,0	1,5	3,6	1,6	0,2
	3	1,8	1,3	4,4	4,0	2,2
	4	-	2,1	1,0	1,8	1,8
	5	-	2,6	0,6	1,1	1,9
	<i>M ± DP**</i>	<i>1,1 ± 0,7</i>	<i>1,7 ± 0,6</i>	<i>2,3 ± 1,7</i>	<i>1,9 ± 1,2</i>	<i>1,7 ± 0,9</i>
K	1	0,5	2,5	2,3	4,6	7,0
	2	3,2	4,8	14,9	2,6	0,8
	3	83,9	3,3	38,1	67,0	8,4
	4	-	8,8	2,4	9,2	4,1
	5	-	9,8	1,4	1,2	4,0
	<i>M ± DP</i>	<i>29,2 ± 47,4</i>	<i>5,8 ± 3,3</i>	<i>11,8 ± 15,7</i>	<i>16,9 ± 28,2</i>	<i>4,9 ± 3,0</i>
Ca	1	0,4	0,9	1,3	0,6	0,5
	2	0,4	1,1	0,7	1,0	0,0
	3	1,6	0,8	2,7	4,7	0,5
	4	-	0,6	0,5	0,8	0,1
	5	-	0,8	0,5	0,2	0,5
	<i>M ± DP</i>	<i>0,8 ± 0,7</i>	<i>0,8 ± 0,2</i>	<i>1,1 ± 0,9</i>	<i>1,5 ± 1,8</i>	<i>0,3 ± 0,3</i>
Mg	1	0,1	0,8	0,5	0,2	0,3
	2	0,1	0,7	0,6	0,4	0,0
	3	1,1	0,2	2,3	5,3	0,3
	4	-	0,7	0,3	0,5	0,1
	5	-	0,8	0,2	0,1	0,3
	<i>M ± DP</i>	<i>0,4 ± 0,6</i>	<i>0,6 ± 0,3</i>	<i>0,8 ± 0,9</i>	<i>1,3 ± 2,2</i>	<i>0,2 ± 0,1</i>

*Estes resultados as médias das triplicatas realizadas. Ver resultados completos em Anexo 2. **(*M ± DP*): média ± desvio-padrão.

3.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DOS ÓLEOS E GORDURAS VEGETAIS

A qualidade dos óleos e gorduras vegetais é regulamentada pela Resolução 270 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), de 23 de setembro de 2005 (64). Este regulamento técnico estabelece, dentre outros, os parâmetros de qualidade dos óleos refinados de soja e das gorduras vegetais (Tabela 3.11).

Tabela 3.11 – Especificações do óleo refinado de soja e da gordura vegetal para os 2 parâmetros avaliados.

Característica	Unidade	Limites	
		Óleo refinado de soja*	Gordura vegetal**
Densidade relativa	-	0,919-0,925 (20°C)	-
Acidez, máx.	gramas de ácido oléico/100g	0,3	0,3

*Denominação técnica do óleo refinado de soja: **óleo de soja** (óleo obtido pelos processos de extração e refino, próprio para o consumo humano);

Denominação técnica da gordura vegetal: **óleos ou gorduras vegetais modificados (produtos obtidos a partir de óleos e gorduras submetidos a processos de alterações físicas e/ou químicas, como a hidrogenação; gordura vegetal: sólidos ou pastosos a 25°C)

Observando os resultados na Tabela 3.3, todos os óleos refinados de soja (OS-01, OS-02 e OS-03) apresentaram resultados de densidade dentro das especificações estabelecidas pela Resolução ANVISA nº 270. Isso porque, nesta resolução, a massa específica é tratada como densidade relativa. Basta converter os valores e o limite de densidade ou massa específica a 20°C passa a ser de 919 a 925 kg/m³. Além disso, pode-se perceber que, praticamente, todos os óleos residuais de fritura que empregaram o óleo vegetal refinado de soja no processo de fritura (OF1 e OF2, à exceção da amostra OF2-01) também apresentaram resultados de densidade dentro das especificações. Esse é um fato relevante, pois denota que estes óleos residuais de fritura encontram-se aptos à produção de biodiesel, uma vez que atenderam às especificações de qualidade.

No que se refere à acidez máxima, é necessário converter a unidade empregada nas medições deste trabalho (mg KOH/g amostra) para a unidade

expressa nesta resolução (gramas de ácido oléico/100g). O método IAL 325/IV-2008 (44) orienta a conversão dessas unidades, dividindo o resultado expresso em “mg KOH/g amostra” pelo fator 1,99, para então expressá-lo em “gramas de ácido oléico/100g” (Tabela A3 em Anexo 3). À exceção da amostra de óleo refinado de soja OS-02, que apresentou resultado de acidez superior a 0,3 g ácido oléico/100g, as demais amostras de óleo refinado de soja apresentaram resultados dentro dos limites especificados. Uma razão para os resultados elevados de acidez da amostra OS-02 pode ter sido alguma contaminação do lote adquirido ou então, que este lote estivesse fora das especificações de comercialização, denotando avançado estado de degradação. Esse fato ressalta a importância da análise, no mínimo, em triplicata, para contornar possíveis anomalias como essa. Já para os óleos e gorduras vegetais submetidos ao processo de fritura (OF1, OF2, OF3 e OF4), pode-se observar que todas apresentaram resultados de acidez fora das especificações, denotando que o processo de fritura contribuiu de forma significativa para elevação da acidez. Destacam-se as gorduras vegetais submetidas à fritura na amostra OF4-01 e na amostra OF4-05, que apresentaram resultados de acidez superiores a 2g ácido oléico/100g, indicando que a fonte OF4 encontra-se altamente degradada em função das condições de fritura.

3.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel (35).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável pela especificação do biodiesel a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicada ao óleo diesel e em misturas específicas autorizadas pela ANP. A especificação mais atualizada está disponível na forma da Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008 (14) e foi baseada nas normas internacionais EN 14214 e ASTM D 6751 (24, 65).

Das 23 características do biodiesel monitoradas pela ANP, 5 foram medidas nesse trabalho: Massa específica ou densidade a 20°C, Viscosidade cinemática a 40°C, Teor máximo de Sódio + Potássio, Teor máximo de Cálcio + Magnésio e Índice máximo de acidez.

A Tabela 3.12 mostra os limites especificados para esses 5 parâmetros estabelecidos pela norma brasileira explícita na Resolução ANP nº 7 de 2008 (14), e pelas normas internacionais ASTM D 6751 de 2011 (*American Society for Testing and Materials*) (65), IS 15607 de 2003 (*Indian Standards*) (10) e EN 14214 de 2008 (*European Standard*) (24).

Tabela 3.12 – Especificações do biodiesel para os 5 parâmetros avaliados.

Característica	Unidade	Limites			
		Res. ANP nº7 (2008)	ASTM D6751 (2011)	IS 15607 (2003)	EN 14214 (2008)
Massa específica	kg/m ³	850-900 (20°C)	-	-	860-900 (15°C)
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	1,9-6,0	2,5-6,0	3,5-5,0
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	-	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-	5
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,50	0,50

Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (35), os métodos analíticos para avaliação da qualidade do biodiesel podem ser divididos em quatro grupos:

- *Métodos analíticos para determinação de contaminantes da matéria-prima*: que engloba a determinação de cálcio e magnésio;
- *Métodos analíticos para avaliação do processo produtivo*: que engloba a determinação de sódio e potássio;
- *Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares*: que engloba a determinação da densidade e da viscosidade cinemática;

- *Métodos analíticos para monitoramento da qualidade do biodiesel durante o processo de estocagem*: que engloba a determinação do índice de acidez.

Observando os resultados na Tabela 3.4, nota-se que todos os biodiesel apresentaram resultados de densidade que estão dentro das especificações estabelecidas pela ANP. Quanto aos resultados de viscosidade cinemática (Tabela 3.6), observou-se que todos os biodiesel dos óleos vegetais submetidos ou não à fritura (BDOF1 e BDOF2) atenderam às especificações estabelecidas não somente pela norma brasileira, mas também pelas normas internacionais americana e indiana, permanecendo algumas amostras fora das especificações européias para viscosidade. Todos os biodiesel das gorduras vegetais submetidas à fritura (BDOF3 e BDOF4) apresentaram resultados de viscosidade próximos ao limite superior estabelecido pela ANP, sendo que algumas amostras ultrapassaram esse limite. Isso denota que as características inerentes às estruturas moleculares das gorduras vegetais, que apresentam maior viscosidade que os óleos vegetais, mantiveram-se mesmo após sua transformação em biodiesel. Como comentado anteriormente, outros fatores podem explicar esses resultados elevados de viscosidade apresentados por algumas amostras, como a polimerização ocorrida durante o processo de fritura da gordura vegetal e também, após a produção do biodiesel, pela presença de subprodutos da reação de transesterificação, que elevam a viscosidade do produto final. Cabe ressaltar, contudo, que, mesmo as gorduras vegetais (pastosas ou sólidas, e altamente viscosas), depois de submetidas ao processo de fritura, apresentaram, depois de transformadas em biodiesel, viscosidades muito próximas aos limites estabelecidos, o que equivale a afirmar que se trata de uma matéria-prima apta à produção de biodiesel.

Os resultados de acidez (Tabela 3.8) também foram positivos, na medida em que a maior parte das amostras atendeu às especificações estabelecidas pela ANP. Sabe-se que um elevado tempo de estocagem do biodiesel pode favorecer a absorção de umidade pelo mesmo, o que acarretará na formação de ácidos graxos livres, aumentando assim consideravelmente sua acidez. Isso pode explicar a razão de algumas amostras (OF2-01, OF2-02 e OF2-03) terem apresentado resultados de acidez fora das especificações, além de outros fatores comentados anteriormente.

Finalmente, quanto aos resultados da determinação dos metais alcalinos e alcalino-terrosos (Tabela 3.13), cabem as seguintes observações:

Tabela 3.13 – Resultados de (Na+K) e (Ca+Mg) para os biodiesel.

Resultados de (Na+K) e (Ca+Mg) (mg/kg)						
	Coletas	BDOS	BDOF1	BDOF2	BDOF3	BDOF4
Na+K	1	0,9	3,5	4,1	5,8	9,3
	2	4,2	6,3	18,5	4,2	1,0
	3	85,7	4,6	42,5	71,0	10,6
	4	-	10,9	3,4	11,0	5,9
	5	-	12,4	2,0	2,3	5,9
	<i>M ± DP**</i>	<i>30,3 ± 48,0</i>	<i>7,5 ± 3,9</i>	<i>14,1 ± 17,2</i>	<i>18,9 ± 29,3</i>	<i>6,5 ± 3,7</i>
Ca+Mg	1	0,5	1,7	1,8	0,8	0,8
	2	0,5	1,8	1,3	1,4	0,0
	3	2,7	1,0	5,0	10,0	0,8
	4	-	1,3	0,8	1,3	0,2
	5	-	1,6	0,7	0,3	0,8
	<i>M ± DP</i>	<i>1,2 ± 1,3</i>	<i>1,55 ± 0,3</i>	<i>1,9 ± 1,8</i>	<i>2,8 ± 4,1</i>	<i>0,5 ± 0,4</i>

- Todas as amostras de biodiesel apresentaram resultados de Cálcio + Magnésio dentro das especificações estabelecidas. A exceção foi a amostra BDOF3-03 que apresentou um teor de Ca + Mg de 10,0 mg/kg, representando o dobro do limite permitido. Pode ter havido alguma contaminação por parte da água de lavagem empregada na purificação deste biodiesel, ou ainda, o frasco que armazenou este biodiesel não estava devidamente descontaminado. Descarta-se a possibilidade de contaminação oriunda da matéria-prima, uma vez que os resultados de Ca + Mg para o OF3-03 foram inferiores a 0,5 mg/kg.

- Já para os resultados de Sódio + Potássio, grande parte das amostras ficou fora das especificações estabelecidas. A principal razão foi a ineficiência das etapas de purificação do biodiesel, que não foram capazes de remover a limites aceitáveis o potássio empregado como catalisador na reação de transesterificação. Neste caso,

soma-se ainda o fato de ter havido contribuição por parte da matéria-prima, uma vez que os resultados de Na + K para os óleos denotaram teores elevados desses elementos. Como comentado anteriormente, esses elementos foram oriundos dos alimentos submetidos ao processo de fritura, que foram transferidos aos óleos e gorduras vegetais durante a cocção dos alimentos.

Cabe ainda um comentário geral acerca dos resultados de Ca + Mg e Na + K apresentados na terceira coleta dos biodiesel (amostras BDOS-03, BDOF2-03, BDOF3-03 e BDOF4-03). Como é possível observar na Tabela 3.13, a maior parte dos biodiesel apresentou resultados elevados nesta coleta, quando comparados aos resultados das outras coletas. Pode ter havido contaminação por parte da água de lavagem empregada na purificação destes biodiesel, ou ainda, os frascos que armazenaram estes biodiesel não estavam devidamente descontaminados. Vale ressaltar que a produção dos biodiesel foi sempre realizada seguindo determinada ordem. Exemplo: os óleos residuais de fritura OF1-03, OF2-03, OF3-03 e OF4-03 foram coletados no mesmo período. Desta forma, a produção de seus respectivos biodiesel, bem como o biodiesel BDOS-03, aconteceu também no mesmo período. Isso reforça a possibilidade de ter havido contaminação por parte da água de lavagem empregada na purificação destes biodiesel, ou ainda, dos frascos que armazenaram estes biodiesel, os quais foram descontaminados no mesmo período.

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

3.5.1 Análise estatística univariada: Análise de variância (ANOVA) de medida repetida

Inicialmente, a escolha de quatro diferentes fontes de óleos residuais de fritura teve a finalidade de evidenciar a influência que a qualidade da matéria-prima empregada na produção de biodiesel teria nas características do produto final. Isso foi possível através das caracterizações realizadas e discutidas no item 3.3, onde se conseguiu observar que, embora os biodiesel produzidos a partir de fontes variadas tenham apresentado algumas características semelhantes, sua qualidade final

estava relacionada às propriedades da matéria-prima empregada. Outro fator considerável foi a distinção observada entre os biodiesel dos óleos residuais de fritura quanto ao tipo de matriz empregada: óleo vegetal ou gordura vegetal, que contribuiu para o agrupamento das fontes de óleos residuais de fritura: de um lado, os óleos residuais de fritura OF1 e OF2 (provenientes de óleos vegetais refinados submetidos ao processo de fritura), e de outro, os óleos residuais de fritura OF3 e OF4 (provenientes de gorduras vegetais submetidas ao processo de fritura). No entanto, para corroborar essas observações, foi necessário recorrer a alguma ferramenta estatística que confirmasse que a qualidade do óleo residual de fritura e do seu respectivo biodiesel é afetada pelas características da matriz empregada.

Para esta avaliação, empregou-se a Análise de Variância (ANOVA) de medida repetida. Por tratar-se de uma ANOVA fatorial, os fatores e níveis precisam ser definidos. Em nosso estudo, os fatores foram o tipo de matriz empregada (óleo ou gordura vegetal) ou as fontes de óleos residuais de fritura (OF1, OF2, OF3 ou OF4). Os níveis foram os óleos residuais de fritura e os biodiesel, ambos avaliados através dos parâmetros Teste de cor ASTM, Densidade, Viscosidade, Índice de acidez total ou teores de Na, K, Ca e Mg.

Para facilitar o entendimento das análises de variância, foi necessária a adoção de termos específicos. Estes termos apareceram em todos os testes e sua explicação é dada a seguir:

- *Fator*: refere-se ao tipo de matriz empregada na produção do biodiesel (óleo ou gordura vegetal) ou ao tipo de fonte (OF1, OF2, OF3 ou OF4);
- *Nível*: refere-se ao perfil do óleo residual de fritura e/ou ao perfil do respectivo biodiesel, ambos avaliados através dos parâmetros Teste de cor ASTM, Densidade, Viscosidade, Índice de acidez total ou teores de Na, K, Ca e Mg.

Este foi, portanto, um experimento de dois fatores (óleo vegetal e gordura vegetal) e dois níveis (óleo residual de fritura e biodiesel). Além disso, o teste de hipóteses foi construído da seguinte forma:

H₀: óleo vegetal e gordura vegetal são iguais.

H₁: óleo vegetal e gordura vegetal são diferentes.

Quando o valor-p da interação entre os fatores e os níveis for inferior a 0,05, diz-se que a interação entre os fatores e os níveis não é estatisticamente significativa e, assim, a hipótese nula deve ser rejeitada. Em outras palavras, o fato da interação entre os fatores e níveis não ser estatisticamente significativa demonstra que os perfis dos óleos vegetais são marcadamente distintos dos perfis das gorduras vegetais. Além disso, estas diferenças marcantes presentes nas características dos óleos residuais de fritura (contribuindo para a formação de dois grupos de fonte: um grupo formado por OF1 e OF2, e o outro grupo formado por OF3 e OF4) também acontecem nas características de seus respectivos biodiesel (também contribuindo para a formação de dois grupos de biodiesel: um grupo formado por BDOF1 e BDOF2, e outro grupo formado por BDOF3 e BDOF4).

Como os testes Post Hoc identificam quais grupos da ANOVA fatorial apresentam semelhanças entre si, a interação entre os fatores e níveis não é considerada. Para os testes de Tukey, faz-se necessária a explicação detalhada do modo de apresentação dos resultados (Tabela 3.14). Para isso, utilizou-se o termo “Parâmetro X” para designar o parâmetro avaliado.

Tabela 3.14 – Modelo de um teste de Tukey aplicado ao parâmetro X.

Célula	Fator	Nível	Valor-p das combinações			
			{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Parâmetro X (óleo residual)	1x1	1x2	1x3	1x4
2	Óleo vegetal	Parâmetro X (biodiesel)	2x1	2x2	2x3	2x4
3	Gordura vegetal	Parâmetro X (óleo residual)	3x1	3x2	3x3	3x4
4	Gordura vegetal	Parâmetro X (biodiesel)	4x1	4x2	4x3	4x4

Para o teste de Tukey, o teste de hipóteses foi construído da seguinte forma:

H_0 : médias do Parâmetro X iguais

H_1 : médias do Parâmetro X diferentes

Quando o valor-p da combinação é inferior a 0,05, a hipótese nula deve ser aceita.

Exemplo: na Tabela 3.14, se o valor-p da combinação 2x1 (que é igual ao resultado do teste para a combinação 1x2) for superior a 0,05, a hipótese nula da igualdade entre suas médias é rejeitada. Neste caso, então, pode-se afirmar que o parâmetro X medido no biodiesel do tipo Óleo vegetal (Célula 2) é estatisticamente diferente do parâmetro X medido no óleo residual do tipo Óleo vegetal (Célula 1).

É fácil observar, portanto, que os resultados dos testes para as combinações 1x1, 2x2, 3x3 e 4x4 serão sempre iguais a um (100%) e, neste caso, podem ser ocultos.

De todas as combinações possíveis, os resultados da combinação 4x2 (ou 2x4) são relevantes para avaliar o efeito do tipo de matriz nas características do biodiesel produzido. Quando este resultado apresentar valor-p superior a 0,05, diz-se que há diferença estatisticamente significativa entre o parâmetro X medido no biodiesel do tipo Gordura vegetal e o parâmetro X medido no biodiesel do tipo Óleo vegetal, indicando que, após a transformação para biodiesel, os resultados do parâmetro X são influenciados pelo tipo de matriz empregada.

3.5.1.1 ANOVA fatorial aplicada aos parâmetros em função do tipo de matriz empregada

A tabela 3.15 mostra os resultados da ANOVA fatorial para os parâmetros avaliados neste trabalho, em função do tipo de matriz, ou seja, em função dos fatores óleo vegetal e gordura vegetal.

Como se pode observar na Tabela 3.15, os parâmetros Teste de cor ASTM, Viscosidade, Índice de acidez total e Teor de sódio apresentaram valor-p inferiores a 0,05. Para esses parâmetros, portanto, a interação entre os níveis e fatores não é estatisticamente significativa e por isso a hipótese nula da igualdade entre os fatores óleo vegetal e gordura vegetal é rejeitada. Isso permite afirmar, por exemplo, que a viscosidade dos óleos residuais de fritura e de seus respectivos biodiesel é afetada pelo tipo de matriz.

Tabela 3.15 – Resultados da ANOVA fatorial para os parâmetros avaliados.

Parâmetro	Valor-p da interação Níveis versus Fatores
Teste de cor ASTM	0,000
Densidade	0,054
Viscosidade	0,000
Índice de acidez total	0,000
Teor de sódio	0,000
Teor de potássio	0,724
Teor de cálcio	0,909
Teor de magnésio	0,468

Os parâmetros Densidade, Teor de cálcio e Teor de magnésio apresentaram valor-p superiores a 0,05. Para esses parâmetros, portanto, a interação entre os níveis e fatores é estatisticamente significativa e por isso a hipótese nula da igualdade entre os fatores óleo vegetal e gordura vegetal é verdadeira. Isso permite afirmar, por exemplo, que a densidade dos óleos residuais de fritura e de seus respectivos biodiesel não é afetada pelo tipo de matriz.

Não é conveniente avaliar o resultado apresentado pelo parâmetro Teor de potássio, pelo fato de que os altos teores apresentados pelos biodiesel são oriundos da ineficácia da etapa de purificação dos mesmos, e por isso não podem representar seus perfis.

Esses resultados são relevantes, pois demonstram que a qualidade do biodiesel está diretamente relacionada ao tipo de matriz empregada em sua produção. Parâmetros importantes como a viscosidade e o índice de acidez total, e que são utilizados para qualificar um biodiesel, são afetados pelo tipo de matriz empregada.

Os resultados da ANOVA fatorial podem ser observados através dos gráficos das médias, mostrados para cada parâmetro nos itens a seguir.

3.5.1.1.1 ANOVA aplicada ao parâmetro *Teste de cor ASTM* em função do tipo de matriz empregada (óleo vegetal ou gordura vegetal)

A Ilustração 3.2 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Teste de cor ASTM medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

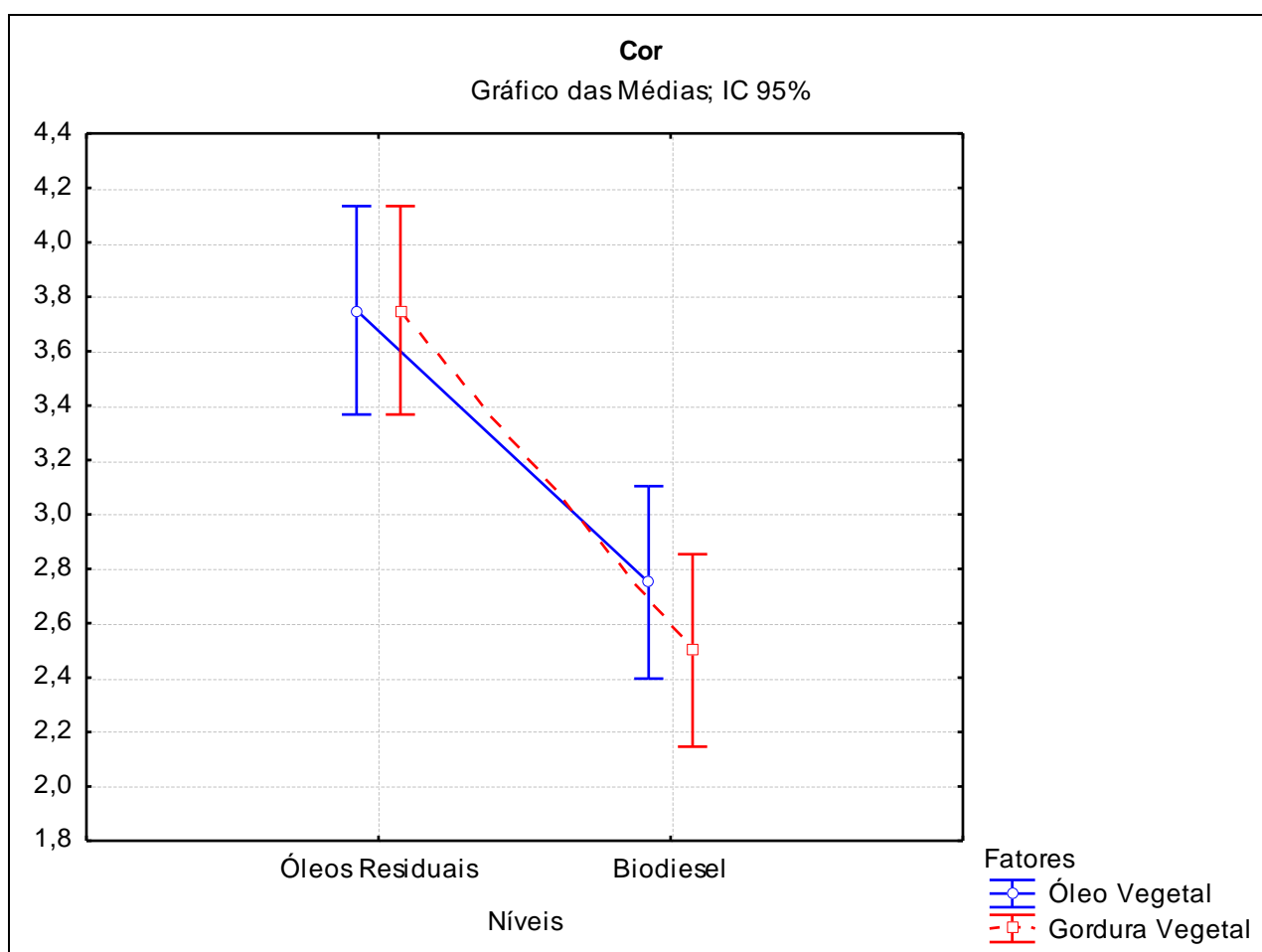


Ilustração 3.2 – Gráfico das médias para o parâmetro Teste de cor ASTM medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.16 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado ao teste de cor ASTM.

Tabela 3.16 – Teste de Tukey aplicado ao teste de cor ASTM.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Cor (óleo residual)		0,000152	0,102972	0,741259
2	Óleo vegetal	Cor (biodiesel)	0,000152		0,000988	0,912431
3	Gordura vegetal	Cor (óleo residual)	0,102972	0,000988		0,000152
4	Gordura vegetal	Cor (biodiesel)	0,741259	0,912431	0,000152	

Como destacado na Tabela 3.16, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre a cor do biodiesel do tipo Gordura vegetal e a cor do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

Vale ressaltar, no entanto, que a análise de variância aplicada ao teste de cor ASTM não é confiável, em função da variável não ser contínua e sua distribuição ser desconhecida.

3.5.1.1.2 ANOVA aplicada ao parâmetro *Densidade* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.3 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Densidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo não é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

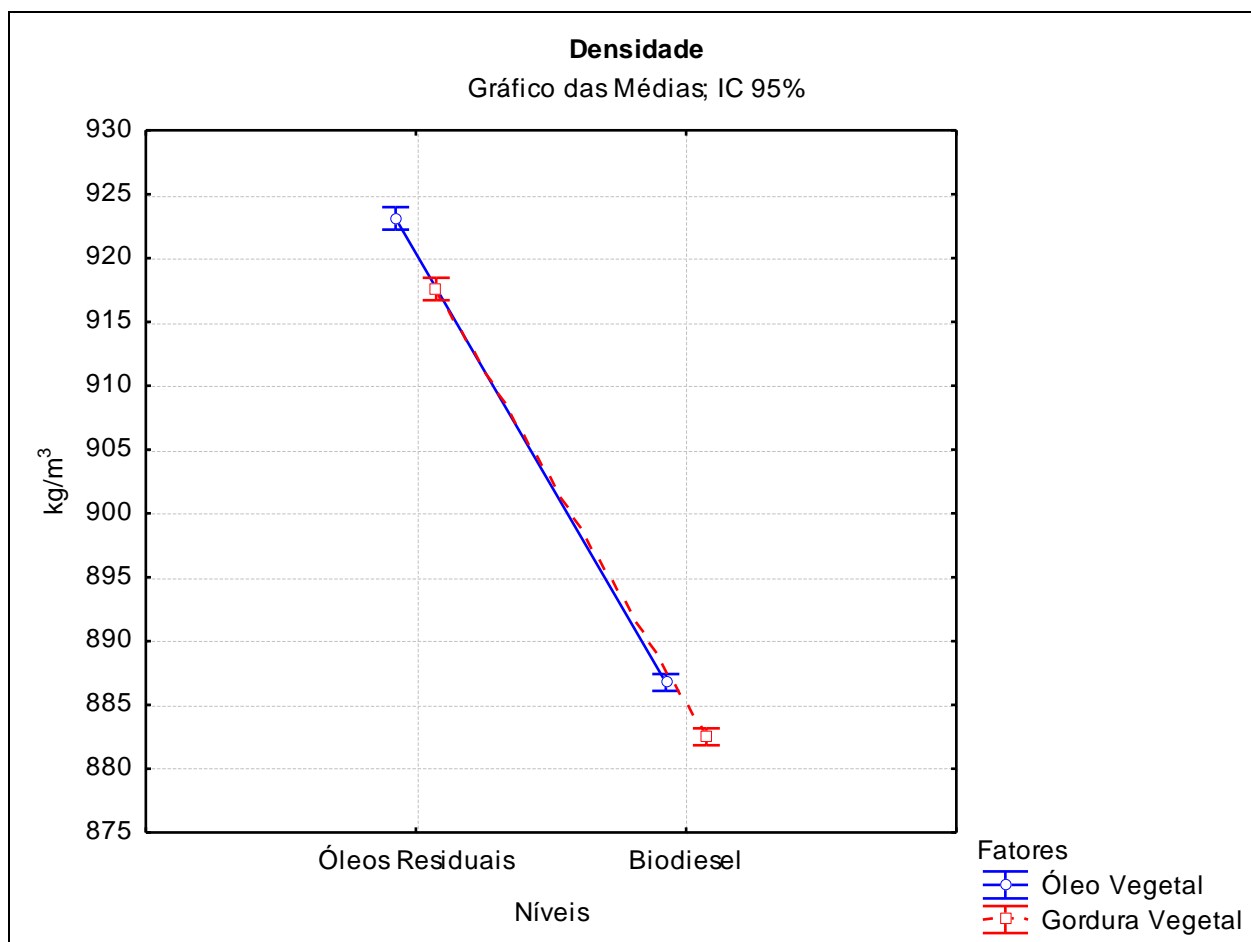


Ilustração 3.3 – Gráfico das médias para o parâmetro Densidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.17 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado à densidade.

Tabela 3.17 – Teste de Tukey aplicado à densidade.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Densidade (óleo residual)		0,000157	0,000138	0,000138
2	Óleo vegetal	Densidade (biodiesel)	0,000157		0,000138	0,000138
3	Gordura vegetal	Densidade (óleo residual)	0,000138	0,000138		0,000157
4	Gordura vegetal	Densidade (biodiesel)	0,000138	0,000138	0,000157	

Como destacado na Tabela 3.17, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor inferior a 0,05, indicando não haver diferença estatisticamente

significativa entre a densidade do biodiesel do tipo Gordura vegetal e a densidade do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

3.5.1.1.3 ANOVA aplicada ao parâmetro *Viscosidade* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.4 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Viscosidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

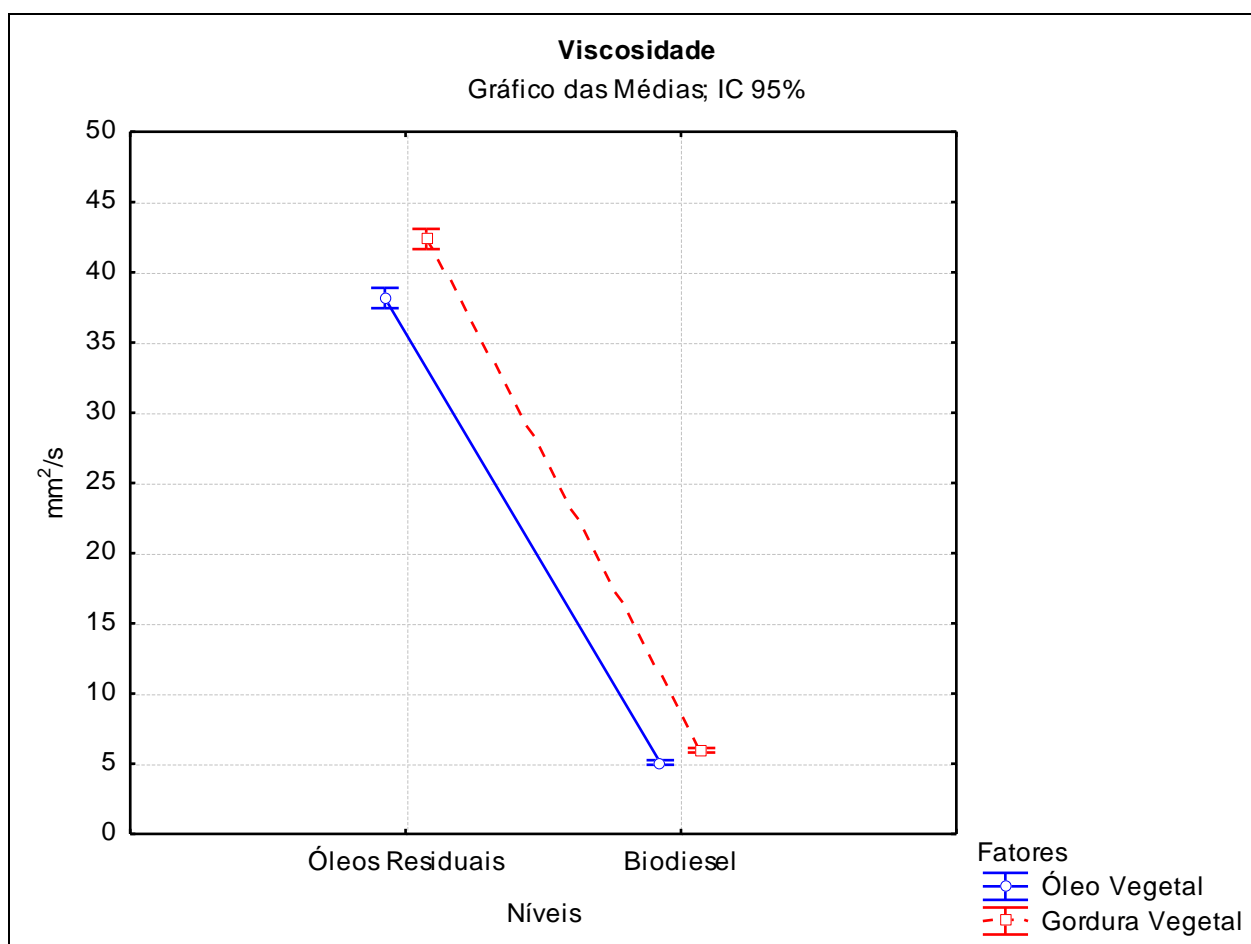


Ilustração 3.4 – Gráfico das médias para o parâmetro Viscosidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.18 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado à viscosidade.

Tabela 3.18 – Teste de Tukey aplicado à viscosidade.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Viscosidade (óleo residual)		0,000157	0,000137	0,000137
2	Óleo vegetal	Viscosidade (biodiesel)	0,000157		0,000137	0,090072
3	Gordura vegetal	Viscosidade (óleo residual)	0,000137	0,000137		0,000157
4	Gordura vegetal	Viscosidade (biodiesel)	0,000137	0,090072	0,000157	

Como destacado na Tabela 3.18, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre a viscosidade do biodiesel do tipo Gordura vegetal e a viscosidade do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

3.5.1.1.4 ANOVA aplicada ao parâmetro *Índice de acidez total* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.5 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Índice de acidez total medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

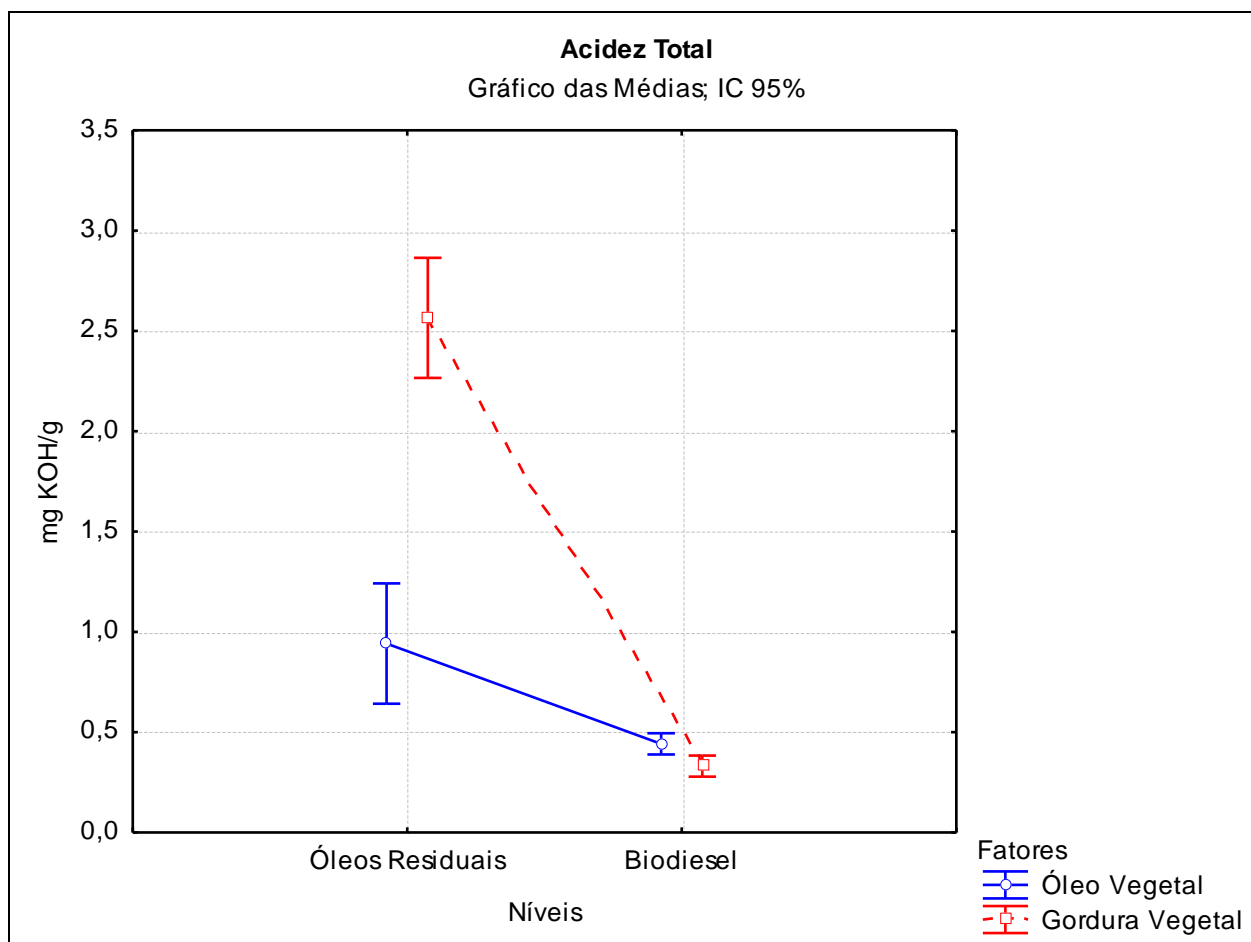


Ilustração 3.5 – Gráfico das médias para o parâmetro Índice de acidez total medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.19 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado ao índice de acidez total.

Tabela 3.19 – Teste de Tukey aplicado ao índice de acidez total.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Acidez (óleo residual)		0,002716	0,000137	0,000724
2	Óleo vegetal	Acidez (biodiesel)	0,002716		0,000137	0,885359
3	Gordura vegetal	Acidez (óleo residual)	0,000137	0,000137		0,000157
4	Gordura vegetal	Acidez (biodiesel)	0,000724	0,885359	0,000157	

Como destacado na Tabela 3.19, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente

significativa entre o índice de acidez total do biodiesel do tipo Gordura vegetal e o índice de acidez total do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

3.5.1.1.5 ANOVA aplicada ao parâmetro *Teor de sódio* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.6 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Teor de sódio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

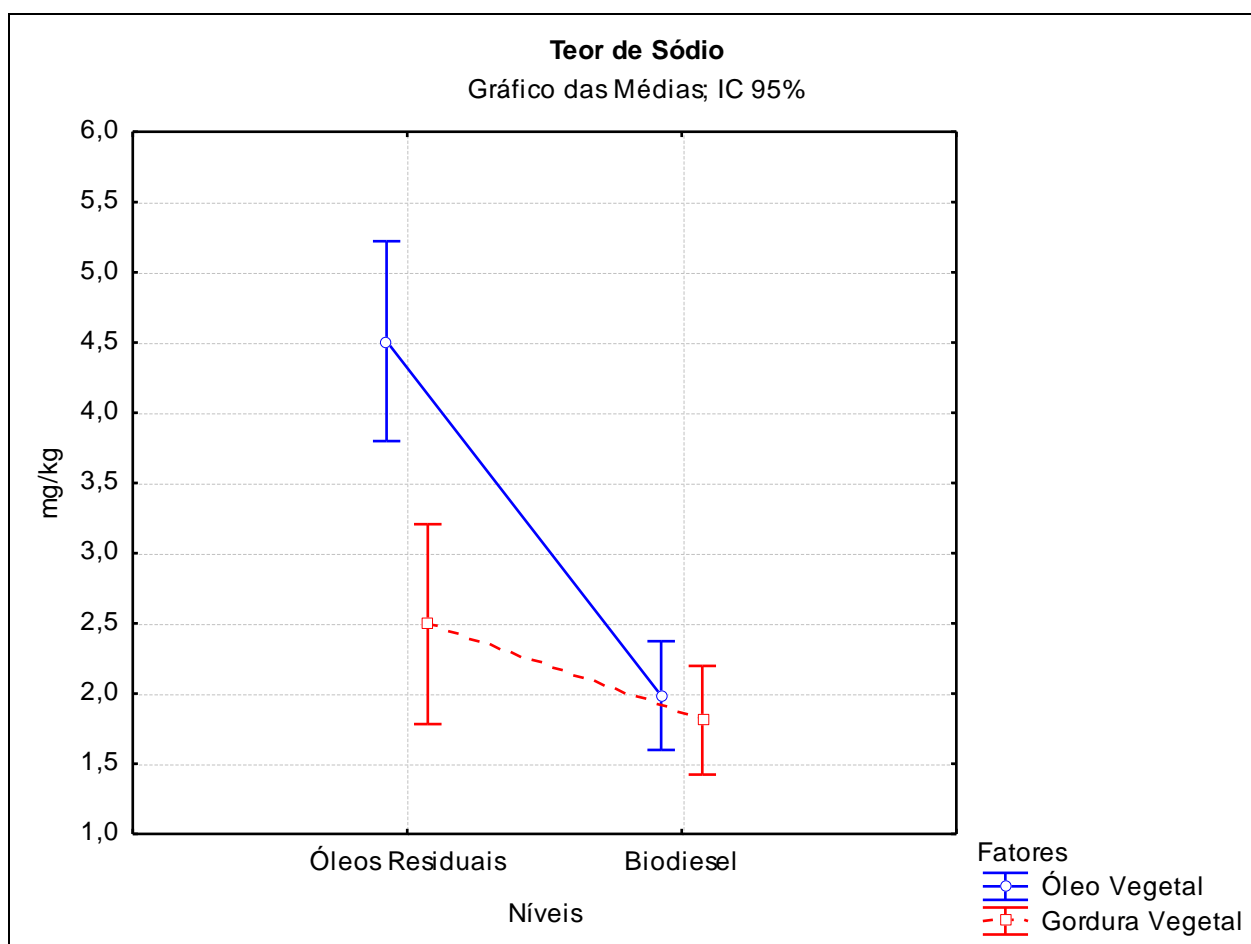


Ilustração 3.6 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de sódio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.20 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado ao teor de sódio.

Tabela 3.20 – Teste de Tukey aplicado ao teor de sódio.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Teor de Na (óleo residual)		0,000157	0,000147	0,000137
2	Óleo vegetal	Teor de Na (biodiesel)	0,000157		0,592931	0,972283
3	Gordura vegetal	Teor de Na (óleo residual)	0,000147	0,592931		0,366288
4	Gordura vegetal	Teor de Na (biodiesel)	0,000137	0,972283	0,366288	

Como destacado na Tabela 3.20, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre o teor de sódio do biodiesel do tipo Gordura vegetal e o teor de sódio do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

3.5.1.1.6 ANOVA aplicada ao parâmetro *Teor de potássio* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.7 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Teor de potássio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo não é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

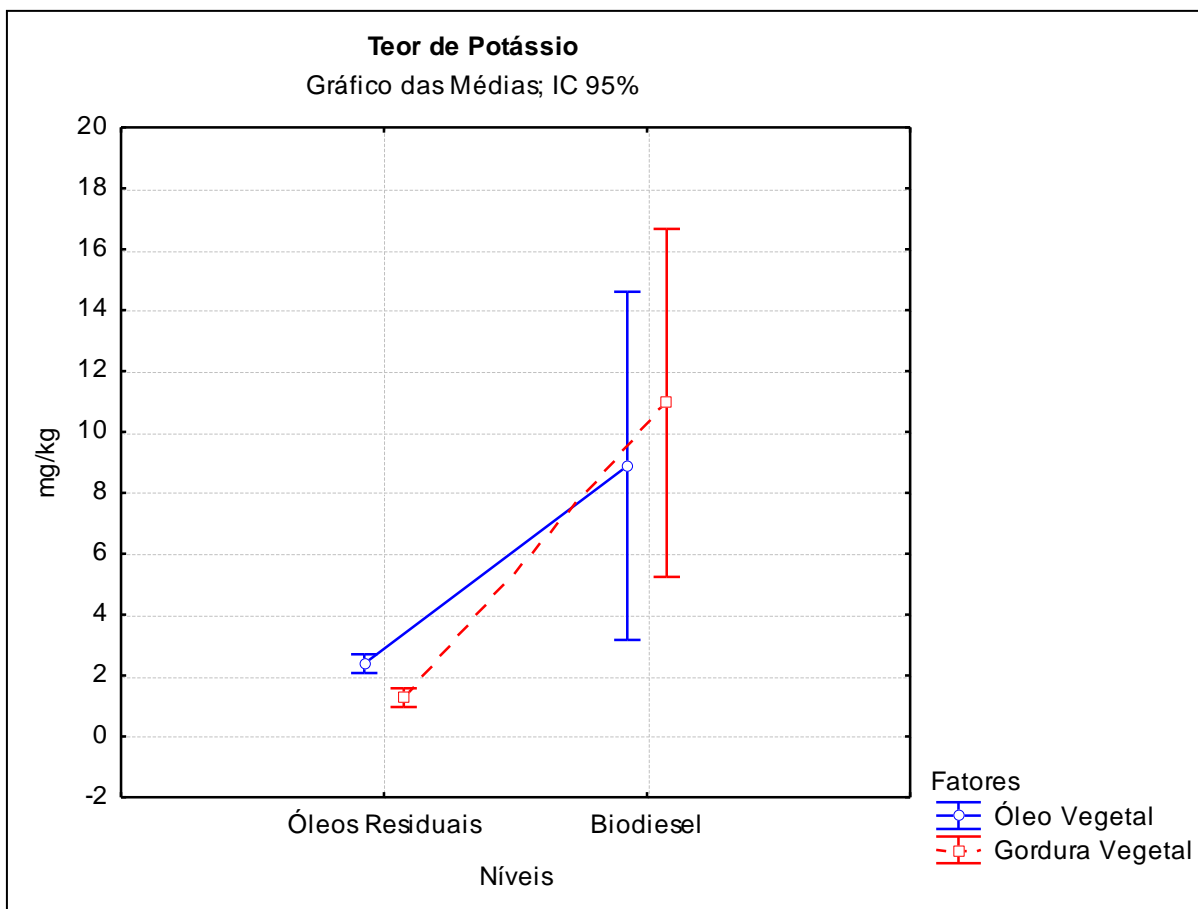


Ilustração 3.7 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de potássio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.21 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado ao teor de potássio.

Tabela 3.21 – Teste de Tukey aplicado ao teor de potássio.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Teor de K (óleo residual)		0,007091	0,996558	0,072700
2	Óleo vegetal	Teor de K (biodiesel)	0,007091		0,004419	0,889995
3	Gordura vegetal	Teor de K (óleo residual)	0,996558	0,004419		0,074010
4	Gordura vegetal	Teor de K (biodiesel)	0,072700	0,889995	0,074010	

Como destacado na Tabela 3.21, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre o teor de potássio do biodiesel do tipo Gordura vegetal e o teor de potássio do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

No entanto, como dito anteriormente, os altos teores apresentados pelos biodiesel em razão da ineficácia do processo de purificação, tornam difícil a avaliação desses resultados. Os resultados acima são apresentados, embora sua interpretação esteja comprometida.

3.5.1.1.7 ANOVA aplicada ao parâmetro *Teor de cálcio* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.8 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Teor de cálcio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

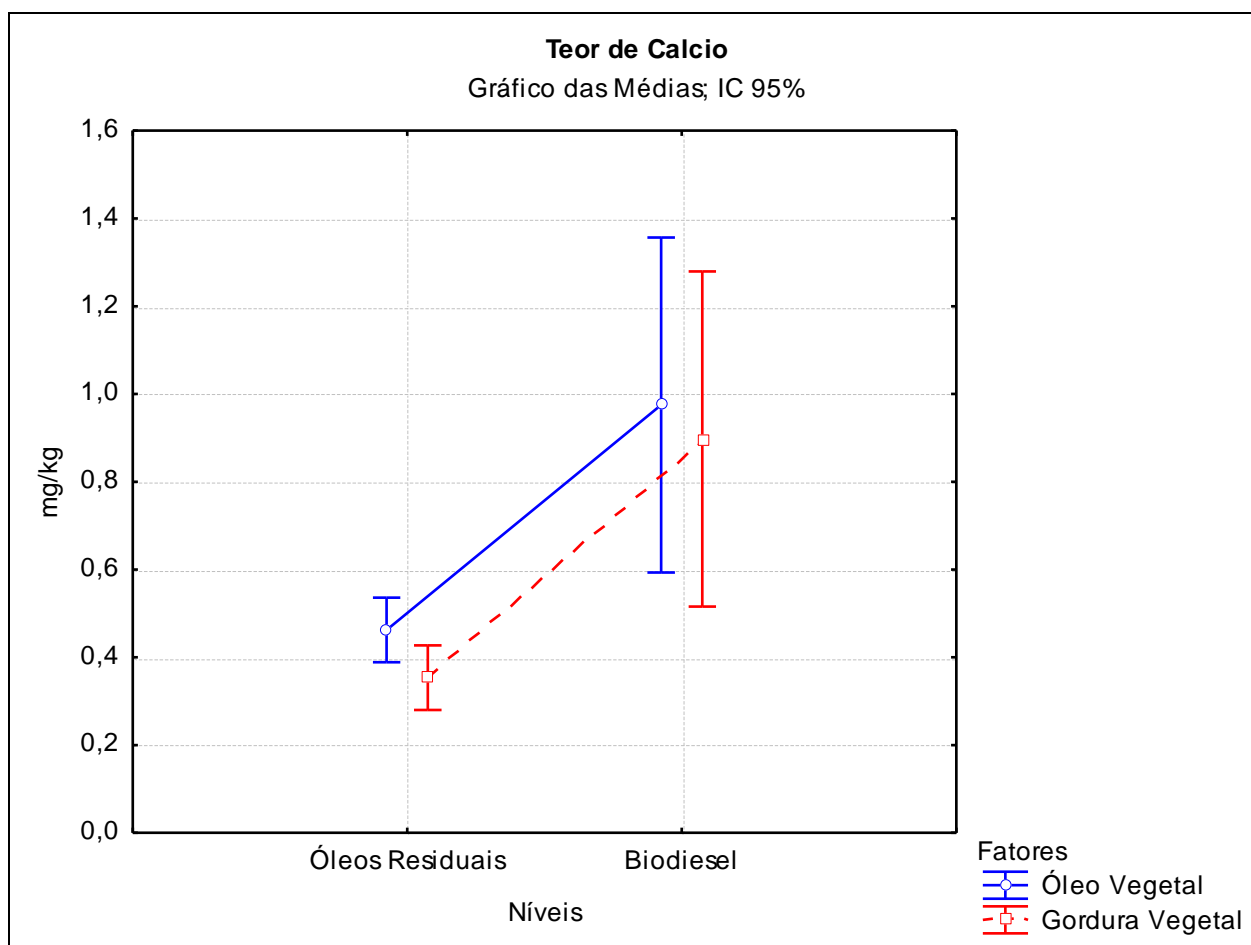


Ilustração 3.8 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de cálcio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo não é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.22 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado ao teor de cálcio.

Tabela 3.22 – Teste de Tukey aplicado ao teor de cálcio.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Teor de Ca (óleo residual)		0,046679	0,944069	0,118579
2	Óleo vegetal	Teor de Ca (biodiesel)	0,046679		0,009609	0,978504
3	Gordura vegetal	Teor de Ca (óleo residual)	0,944069	0,009609		0,031110
4	Gordura vegetal	Teor de Ca (biodiesel)	0,118579	0,978504	0,031110	

Como destacado na Tabela 3.22, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre o teor de cálcio do biodiesel do tipo Gordura vegetal e o teor de cálcio do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

Embora esse resultado pareça contradizer a ANOVA fatorial, deve-se levar em consideração que os baixos teores de cálcio, associados à alta repetibilidade das medidas podem contribuir para a diferença entre as médias de grupos distintos.

3.5.1.1.8 ANOVA aplicada ao parâmetro *Teor de magnésio* em função do tipo de matriz empregada

A Ilustração 3.9 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Teor de magnésio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

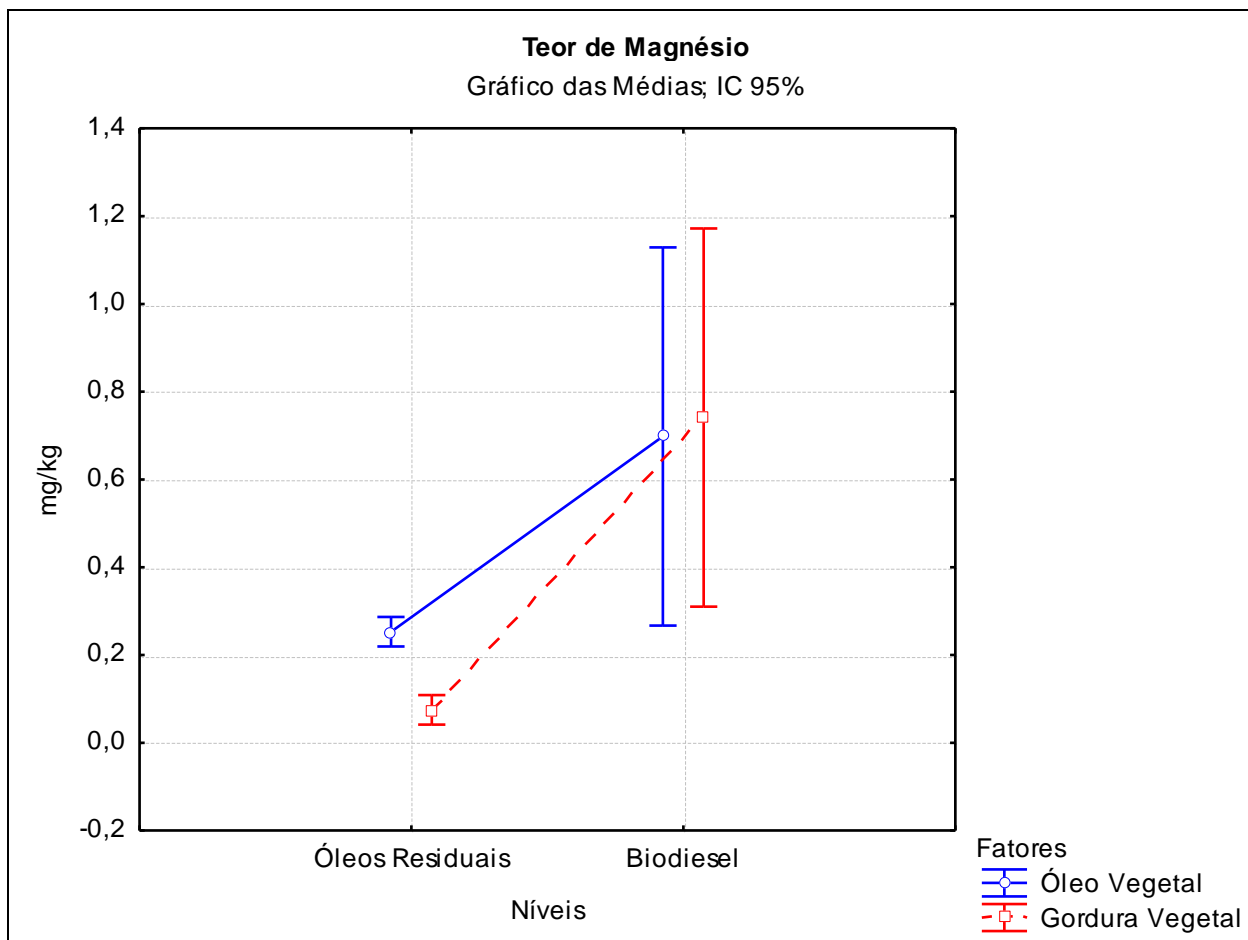


Ilustração 3.9 – Gráfico das médias para o parâmetro Teor de magnésio medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de matriz empregada.

Como mostrado na Tabela 3.15, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo não é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

A Tabela 3.23 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado ao teor de magnésio.

Tabela 3.23 – Teste de Tukey aplicado ao teor de magnésio.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}
1	Óleo vegetal	Teor de Mg (óleo residual)		0,172943	0,842698	0,113638
2	Óleo vegetal	Teor de Mg (biodiesel)	0,172943		0,023888	0,997242
3	Gordura vegetal	Teor de Mg (óleo residual)	0,842698	0,023888		0,015086
4	Gordura vegetal	Teor de Mg (biodiesel)	0,113638	0,997242	0,015086	

Como destacado na Tabela 3.23, o resultado do valor-p da combinação 4x2 ou 2x4 possui valor superior a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre o teor de magnésio do biodiesel do tipo Gordura vegetal e o teor de magnésio do biodiesel do tipo Óleo vegetal.

Assim como observado para o teor de cálcio, embora esse resultado pareça contradizer a ANOVA fatorial, deve-se levar em consideração que os baixos teores de magnésio, associados à alta repetibilidade das medidas podem contribuir para a diferença entre as médias de grupos distintos.

3.5.1.1.9 ANOVA fatorial aplicada aos parâmetros em função do tipo de fonte empregada (OF1, OF2, OF3 ou OF4)

Os testes aplicados aos parâmetros em função do tipo de matriz empregada (óleo ou gordura vegetal) e discutidos no item 3.5.1.1 foram repetidos, mas em função do tipo de fonte empregada (OF1, OF2, OF3 e OF4). A sequência dos testes aplicados foi exatamente a mesma. A diferença foi que, em virtude de serem 4 tipos de fontes, a quantidade de informações geradas foi maior. Um exemplo disso foi o teste de Tukey, que gerou um número elevado de combinações.

Em razão disso, somente os resultados de um parâmetro – a *viscosidade* – foram discutidos detalhadamente em anexo (Anexo 4). Para este parâmetro, observou-se o mesmo comportamento entre a matriz óleo vegetal e as fontes OF1 e OF2 e entre a matriz gordura vegetal e as fontes OF3 e OF4, como era esperado. Isso também foi observado para todos os outros parâmetros, quando analisados em função do tipo de fonte empregada.

A formação de dois grupos de fontes (OF1 e OF2; OF3 e OF4) está, desta forma, diretamente relacionada ao tipo de matriz empregada (óleo vegetal; gordura vegetal). E este fato ficou ainda mais evidente após a realização das análises multivariadas, descritas a seguir.

3.5.2 Correlações entre as variáveis

Uma vez demonstrada a influência do tipo de matriz (óleo ou gordura vegetal) e/ou do tipo de fonte nas características do biodiesel produzido, estudou-se a correlação existente entre todos os parâmetros, com a finalidade de ressaltar a dependência entre eles. Para isso, foram gerados dois grupos: um grupo para os óleos residuais de fritura, que engloba as quatro fontes OF1, OF2, OF3 e OF4; e outro grupo para os respectivos biodiesel BDOF1, BDOF2, BDOF3 e BDOF4. Desta forma, cada grupo possui um conjunto dos seguintes parâmetros estudados: Teste de cor ASTM, Densidade, Viscosidade, Índice de acidez total (IAT) e teores de Na, K, Ca e Mg.

A correlação é utilizada para confirmar o grau de dependência entre duas variáveis, partindo-se de um embasamento teórico que as relacione de alguma maneira.

Foi estabelecido que as correlações significativas devem possuir valores próximos, iguais ou superiores, em módulo, a 0,700. No Anexo 5 são mostradas todas as correlações. A Tabela 3.24 evidencia apenas as correlações mais significativas entre os parâmetros estudados.

Tabela 3.24 – Correlações significativas entre os parâmetros.

Nº correlação	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Correlação
1	Densidade do óleo residual	Viscosidade do biodiesel	-0,705
2	Densidade do óleo residual	Densidade do biodiesel	0,716
3	Cor ASTM do óleo residual	Cor ASTM do biodiesel	0,891
4	Cor ASTM do óleo residual	Índice de acidez total do biodiesel	0,640

As correlações mostradas na Tabela 3.24 mostram como as características dos óleos residuais influenciam a qualidade do biodiesel produzido, com destaque para a correlação nº 3, onde a cor do biodiesel produzido está direta e fortemente relacionada à cor do óleo residual empregado como matéria-prima. A correlação nº1 reforça a relação existente entre os parâmetros densidade e viscosidade.

A correlação nº 4, mostrada na Tabela 3.24, é extremamente interessante, pois mostra uma correlação elevada entre a cor ASTM medida no óleo residual de fritura e o índice de acidez total medido no biodiesel. Essa informação é importante pois, a partir de um ensaio relativamente simples realizado nos óleos residuais de fritura, que é o teste de cor ASTM, poder-se-ia fazer uma previsão do índice de acidez total dos biodiesel produzidos a partir destas matérias-primas. Tendo-se em vista que os resultados do índice de acidez apresentados pelos biodiesel produzidos a partir de óleos residuais de fritura extrapolaram, em sua maioria, as especificações estabelecidas pelos órgãos fiscalizadores, testes preliminares de cor ASTM poderiam servir como base para qualificar os biodiesel a serem produzidos.

3.5.3 Análise multivariada: Análise por componentes principais (PCA)

3.5.3.1 Análise por componentes principais (PCA) das amostras de óleo residual de fritura (OF1, OF2, OF3 e OF4)

A PCA foi realizada, oito componentes principais (pois são oito variáveis) foram geradas e o gráfico dos scores das duas primeiras componentes principais (PC1 e PC2), que são as que carregam maior variabilidade dos dados, foi plotado (Ilustração 3.10) na tentativa de separar as amostras de acordo com o tipo de fonte.

A separação mostrada na Ilustração 3.10 não foi satisfatória. Como na composição das componentes principais são consideradas apenas as variáveis estudadas (Teste de cor ASTM, Viscosidade, Densidade, Índice de acidez total e teores de Na, K, Ca e Mg) e não o tipo de fonte, calculou-se a correlação entre as componentes principais criadas a partir das variáveis e o tipo de fonte (Tabela 3.25).

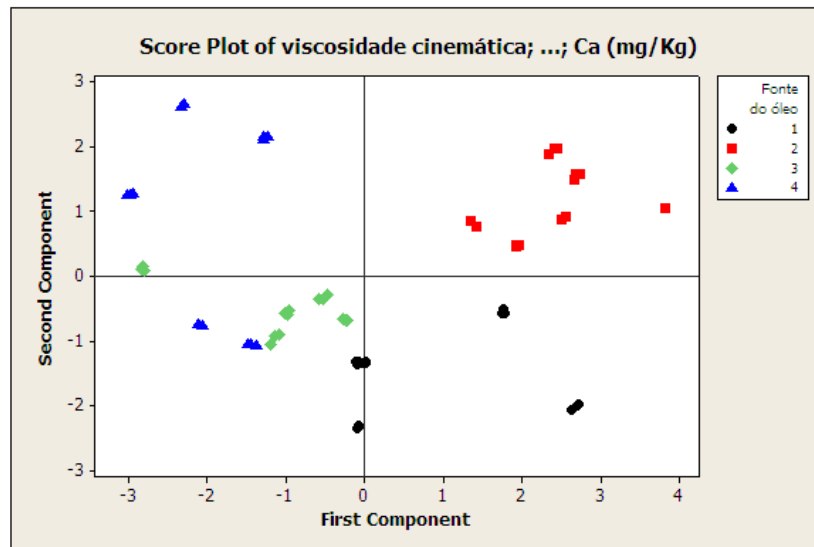


Ilustração 3.10 – Gráfico dos scores para PC1 x PC2

Tabela 3.25 – Correlações entre algumas componentes principais (PC) e o tipo de fonte.

Componente principal	Correlação com o tipo de fonte
PC1	-0,705
PC2	0,440
PC3	0,216
PC4	0,092
PC5	-0,059
PC6	0,203

Como é possível observar, as três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3) são as que mais se correlacionam com o tipo de fonte. Desta forma, foi gerado um gráfico 3D dos scores relacionando PC1, PC2 e PC3, com o objetivo de obter melhor separação das amostras (Ilustração 3.11).

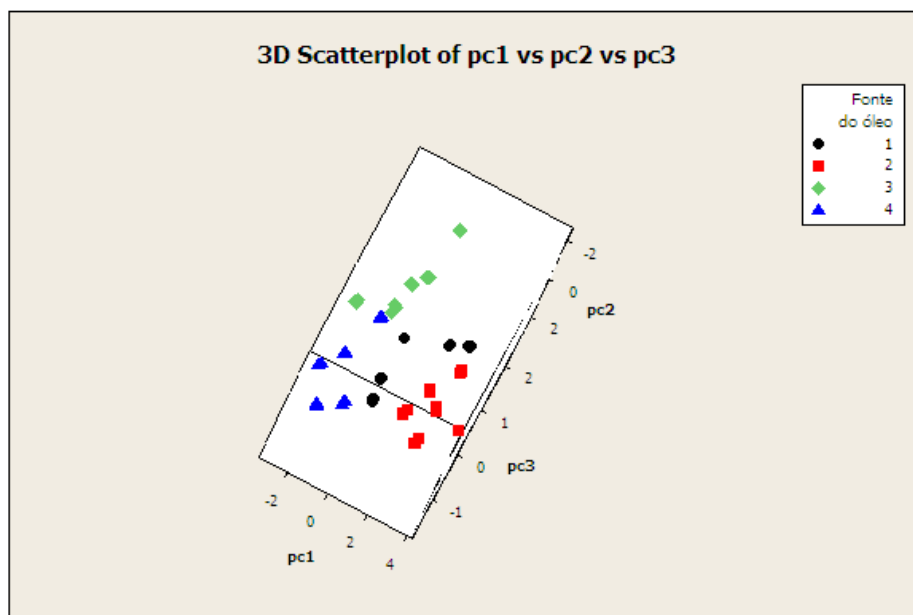


Ilustração 3.11 – Gráfico dos scores para PC1 x PC2 x PC3

Utilizando as componentes principais mais correlacionadas ao tipo de fonte foi possível obter uma separação completa das amostras, como mostra a Ilustração 3.11. Para avaliar, então, qual variável está determinando essa separação, é necessário saber qual delas possui maior peso nas componentes PC1, PC2 e PC3. Neste caso, a variável que possui maior peso é a *Viscosidade*. Ou seja, a viscosidade cinemática, medida nos óleos residuais de fritura, é determinante para distinguir as características de fontes variadas. Em outras palavras, é ela quem define a separação entre as fontes OF1, OF2, OF3 e OF4.

Foram realizados testes, retirando-se a variável cor ASTM da Análise por componentes principais (PCA), com o objetivo de melhorar a separação das amostras, em virtude do caráter discreto (não contínuo) desta variável. No entanto, não houve melhora significativa nos resultados que justificasse sua retirada.

3.5.3.2 Análise por componentes principais (PCA) das amostras de biodiesel (BDOF1, BDOF2, BDOF3 e BDOF4)

A PCA foi realizada, oito componentes principais foram geradas e o gráfico dos *scores* das três primeiras componentes principais (PC1, PC2 e PC3), que são as

que carregam maior variabilidade dos dados, foi plotado (Ilustração 3.12) na tentativa de separar as amostras de acordo com o tipo de fonte.

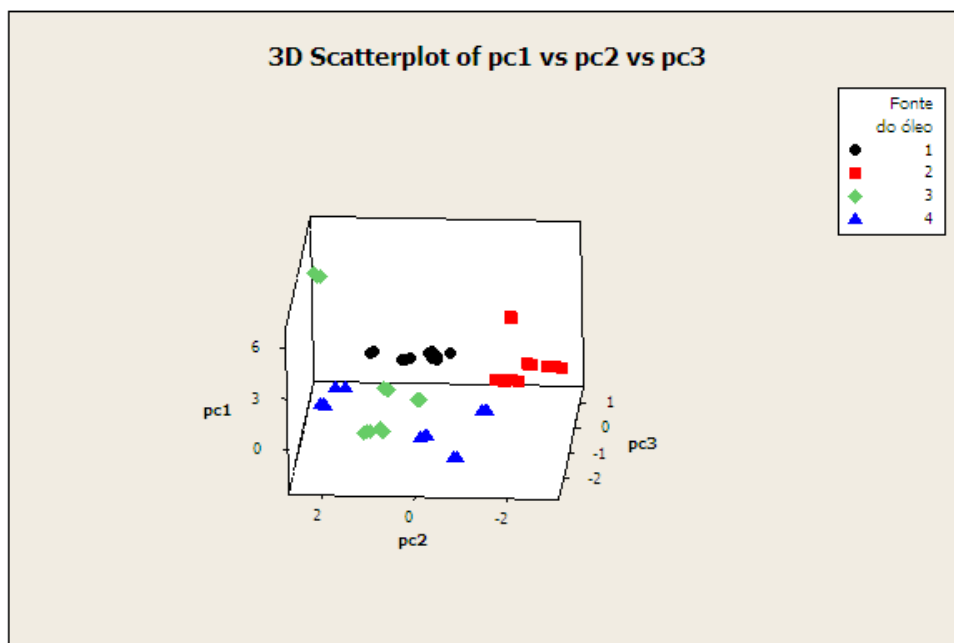


Ilustração 3.12 – Gráfico dos scores para PC1 x PC2 x PC3

A separação mostrada na Ilustração 3.12 não foi satisfatória. Calculou-se, então, a correlação entre as componentes principais criadas a partir das variáveis e o tipo de fonte (Tabela 3.26).

Tabela 3.26 – Correlações entre algumas componentes principais (PC) e o tipo de fonte.

Componente principal	Correlação com o tipo de fonte
PC1	-0,107
PC2	0,234
PC3	-0,781
PC4	0,050
PC5	0,355
PC6	-0,265

Como é possível observar, as componentes principais PC2, PC3, PC5 e PC6 são as que mais se correlacionam com o tipo de fonte. Desta forma, foi gerado um gráfico 3D dos scores relacionando PC2, PC3 e PC5, com o objetivo de obter melhor separação das amostras (Ilustração 3.13).

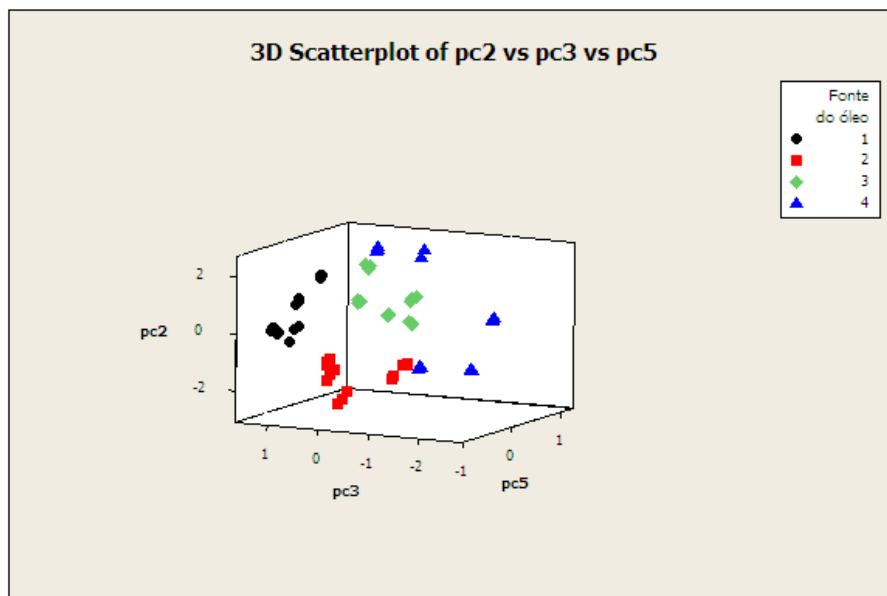


Ilustração 3.13 – Gráfico dos scores para PC2 x PC3 x PC5

Utilizando as componentes principais mais correlacionadas ao tipo de fonte foi possível obter uma separação melhor das amostras, como mostra a Ilustração 3.13. Para avaliar, então, qual variável está determinando essa separação, é necessário saber qual delas possui maior peso nas componentes PC2, PC3 e PC5. Neste caso, as variáveis que possuíram maior peso foram a *Densidade* e a *cor ASTM*. Ou seja, estas variáveis, medidas nos biodiesel, foram determinantes para distinguir as características de fontes variadas. Em outras palavras, foram elas que definiram a separação entre os biodiesel de diferentes fontes BDOF1, BDOF2, BDOF3 e BDOF4.

Foram realizados testes, retirando-se as amostras BDOF2-03 e BDOF3-03 da Análise por componentes principais (PCA), com o objetivo de melhorar a separação das amostras, em virtude da possibilidade de identificá-las como *outliers*. No entanto, não houve melhora significativa nos resultados que justificasse sua retirada.

Foram realizados testes, retirando-se a variável cor ASTM da Análise por componentes principais (PCA), com o objetivo de melhorar a separação das amostras, em virtude do caráter discreto (não contínuo) desta variável. No entanto, não houve melhora significativa nos resultados que justificasse sua retirada.

A análise multivariada, através da PCA, permitiu, portanto, ressaltar a importância de alguns parâmetros utilizados na caracterização dos óleos residuais

de fritura e seus respectivos biodiesel. Estes parâmetros foram: a viscosidade, que determinou a distinção entre as fontes de óleos residuais de fritura; e a densidade e cor ASTM, que determinaram a distinção entre as características dos biodiesel produzidos.

4 CONCLUSÕES

Dado o reduzido número de publicações relacionando a qualidade do biodiesel com a matéria-prima empregada em sua produção, o presente trabalho contribuiu de forma significativa para demonstrar essa relação.

Este trabalho também ressaltou a importância da utilização dos óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel. Ficou evidente a diversidade dos perfis de óleos residuais de fritura produzidos pelos estabelecimentos comerciais: das quatro fontes estudadas, duas empregaram as gorduras vegetais no processo de fritura dos alimentos, e duas utilizaram os óleos vegetais nesse processo. Embora cientes de que esta diversidade possa dificultar a produção do biodiesel, uma vez que as usinas que empregam os óleos residuais de fritura devem otimizar suas plantas industriais em função das características da matéria-prima empregada, que irá variar segundo cada região onde essa matéria-prima é coletada, o presente trabalho demonstrou que, mesmo fontes com características muito distintas (como é o caso de óleos e gorduras vegetais) podem produzir biodiesel de qualidade, atendendo às especificações exigidas pelos órgãos fiscalizadores.

O processo de produção de biodiesel determinou sua qualidade. Destacam-se, neste sentido, os resultados do elemento potássio, utilizado como catalisador básico e que não foi removido nas etapas de purificação do biodiesel. À exceção deste parâmetro, que foi influenciado pela ineficiência das etapas de purificação do biodiesel, os resultados dos demais parâmetros mostraram ser possível produzir biodiesel de qualidade (dentro das especificações estipuladas pelos órgãos fiscalizadores) oriundo de óleos residuais de fritura.

A falta de legislação que fiscalize as condições de utilização de óleos e gorduras na fritura de alimentos desvaloriza essa matéria-prima como fonte para produção de biodiesel, pois, em alguns casos, encarece o processo, dada a necessidade de pré-tratamento da matéria-prima. Além disso, contribui para a redução da qualidade do alimento submetido ao processo de fritura. Este trabalho mostrou que, mesmo sem tratamento prévio do óleo residual de fritura, esta matéria-prima apresentou-se apta a ser empregada na produção de biodiesel.

A análise univariada aplicada aos parâmetros Teste de cor ASTM, Densidade, Viscosidade, Índice de acidez total e Teores de sódio, potássio, cálcio e magnésio (medidos dos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel) mostrou que estes apresentam comportamentos distintos em função do tipo de matriz empregada na produção de biodiesel. Os parâmetros mais relevantes que determinam a qualidade do biodiesel, que são o Índice de acidez total e a Viscosidade são afetados pelo tipo de matriz empregada. Ou seja, a utilização de óleo ou gordura vegetal é relevante para determinar a qualidade não somente do óleo residual de fritura, mas também do biodiesel produzido a partir dele.

A Viscosidade também se destacou na análise multivariada, uma vez que este parâmetro foi determinante na distinção entre as quatro fontes de óleos residuais de fritura empregadas neste trabalho. A análise por componentes principais (PCA), que englobou todos os parâmetros avaliados, foi útil na separação das fontes de óleos residuais de fritura, ressaltando seus distintos perfis. A mesma separação ocorreu para os respectivos biodiesel, que guardaram relação direta com as características das matérias-primas empregadas em sua produção.

A aplicação destas ferramentas estatísticas a outros parâmetros medidos tanto em óleos residuais quanto em biodiesel pode ser útil no sentido de selecionar aquelas que sejam mais relevantes para determinar a qualidade de ambos.

De maneira geral, foi possível constatar que existe viabilidade técnica e econômica para o aproveitamento dos óleos residuais de fritura empregados na produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

1. BRASIL. **Resenha Energética Brasileira: Exercício de 2009 (Preliminar)**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2010. Anual. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html>. Acesso em: 19 mai. 2010.
2. VICHÍ, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, Meio ambiente e Economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, abr. 2009.
3. EDLUND, M.; VISSER, H.; HEITLAND, P., Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, p. 232-235, 2002.
4. KORN, M. G. A. et al. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review, **Talanta**, v. 73, p. 1-11, mar. 2007.
5. BRASIL. **O biodiesel obrigatório**. Brasília: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=46827&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1307798644012>>. Acesso em: 12 Abr 2011.
6. BRASIL. **Selo Combustível Social**. Brasília: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, 2011. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 12 abr 2011.
7. BRASIL. **Instrução Normativa MDA nº 01, de 5 de julho de 2005**. Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos à concessão de uso do selo combustível social. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 12 abr 2011.
8. BRASIL. **Instrução Normativa MDA nº 02, de 30 de setembro de 2005**. Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos ao enquadramento de projetos de produção de biodiesel ao selo combustível social. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 12 abr 2011.
9. SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S.N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

10. BRASIL. **Resolução CNPE nº 06, de 16 de setembro de 2009**. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2009/Resoluxo_6_CNPE.pdf>. Acesso em: 15 abr 2011.
11. KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oils an economical source for biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901-2913, 2006.
12. COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.
13. MACIEL, A. J. da S. Viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo residual na UNICAMP. In: 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL, 2004, Varginha/MG. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <http://oleo.ufla.br/anais_01/artigos/e12.pdf>. Acesso em: 04 de mar. 2009.
14. BRASIL. **Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=6637](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20-%202008.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=6637)>. Acesso em: 11 abr 2010.
15. BRASIL. **Boletim mensal dos Combustíveis Renováveis**. Departamento de Combustíveis Renováveis. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Edição nº 39. Mensal. Brasília: Ministério de Minas e Energia, mar 2011.
16. SUAREZ, P. A. Z et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.
17. ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil: variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 5491-5499, 2005.
18. TSAI, W.; LIN, C.; YEH, C. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 838-857, 2007.

19. ISSARIYAKUL, T. et al. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 429-436, 2007.
20. REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n. 27, fev./mar., 2007.
21. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica volume 1**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009, cap. 10, p. 436-437.
22. FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants – A review of oxidation. **Tribology International**, v. 40, p. 1035-1046, 2007.
23. PARENTE, E.J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 68p., 2003.
24. KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods. **JAACS**, v. 83, n. 10, 2006.
25. MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.
26. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23. 2005.
27. MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. **Bioresource Technology**, v. 69, p. 289-293, 1999.
28. CARDONE, M. et al. *Brassica carinata* as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. **Biomass and Bioenergy**, v. 25, p. 623-636, 2003.
29. OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; FACCIO, C.; MENONCIN, S.; AMROGINSKI, C. Influência das variáveis de processo na alcoólise enzimática de óleo de mamona. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 24, n. 2, p. 178-182, 2004.

30. VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.
31. ABREU, F. R et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. Chemical 209, p. 29-33, 2004.
32. SUPPES, G. J. et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A**, v. General 257, p. 213-223, 2004.
33. KIM, H. et al. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 315-320, 2004.
34. ABREU, F. R. et al. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. Chemical 227, p. 263-267, 2005.
35. LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
36. SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: A Review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
37. BRASIL. **Programa Nacional de Agroenergia**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2005. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/PLANONACIONALDOAGROENERGIA1.pdf>>. Acesso em: 10 mai 2010.
38. BUSSAB, W. de O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 6. ed. São Paulo: Editora Saraiva, 2009, p. 337-338, 348-350.
39. MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 6. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001, p.63-76, 160-188, 590-592.
40. ROCHA, J. T. do C. **Emprego de espectrometria no infravermelho e métodos quimiométricos para a identificação e quantificação de petróleos a partir de misturas de frações de diesel**. Vitória, 2009. 104f.

Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais). Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2009.

41. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1500-07**: Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale). Pennsylvania, 2007.
42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4052-09**: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. Pennsylvania, 2009.
43. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 445-09**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). Pennsylvania, 2009.
44. INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Óleos e gorduras. In: _____. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed., 1. ed. digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. cap. 16, p. 595-597. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=fi leinfo&id=17>. Acesso em: 12 jan. 2010.
45. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 664-09**: Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. Pennsylvania, 2009.
46. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15553**: Produtos derivados de gorduras e óleos – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). Rio de Janeiro, 2008.
47. FERREIRA, S. L. et al. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.
48. PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

49. ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1-16, 2003.
50. GERPEN, J.V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.
51. GERIS, R. et al. Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
52. FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487-494, 2006.
53. LIMA, J.R. **Avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura**. Campinas, 1994. 60f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1994.
54. CELLA, R.C.F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 22, n. 2, p. 111-116, 2002.
55. JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja utilizado no restaurante universitário do IBILCE/UNESP. **Alim. Nutr.**, v. 15, n. 1, p. 11-16, 2004.
56. BROCK, J. et al. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 28, n. 3, p. 564-570, 2008.
57. MARQUES, M. V. et al. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p. 72-87, fev./mar., 2008.
58. CARRARETTO, C. et al. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**, v. 29, p. 2195-2211, 2004.
59. LIN, Y.; WU, Y. G.; CHANG, C. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. **Fuel**, v. 86, p. 1772-1780, 2007.

60. FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.
61. LAPUERTA, M.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; AGUDELO, J. R. Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. **Bioresource Technology**, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2007.01.033.
62. SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredients South America**, v. 18, p. 48-54, 2002.
63. TRIPARTITE TASK FORCE BRAZIL, EUROPEAN UNION & UNITED STATES OF AMERICA. Alkali and Alkaline Earth Metals. In: _____. **White Paper on Internationally Compatible Biofuel Standards**, 2007, p. 28.
Disponível em:
<http://ec.europa.eu/energy/res/biofuels_standards/doc/white_paper_icbs_final.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2011.
64. BRASIL. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o “Regulamento Técnico para Óleos vegetais, Gorduras vegetais e Creme vegetal”. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/b2395a8045cf5be0af8dbfe99fa014e7/RDC_270_2005.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 15 abr 2011.
65. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6751-11a**: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. Pennsylvania, 2011.

ANEXO 1

ANEXO 2

ANEXO 3

ANEXO 4

A4.1 ANOVA aplicada aos parâmetros em função do tipo de fonte empregada (OF1, OF2, OF3 ou OF4)

A4.1.1 ANOVA aplicada ao parâmetro *Viscosidade* quanto ao tipo de fonte empregada (OF1, OF2, OF3 ou OF4)

A Ilustração A4 mostra o gráfico das médias para o parâmetro Viscosidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de fonte empregada.

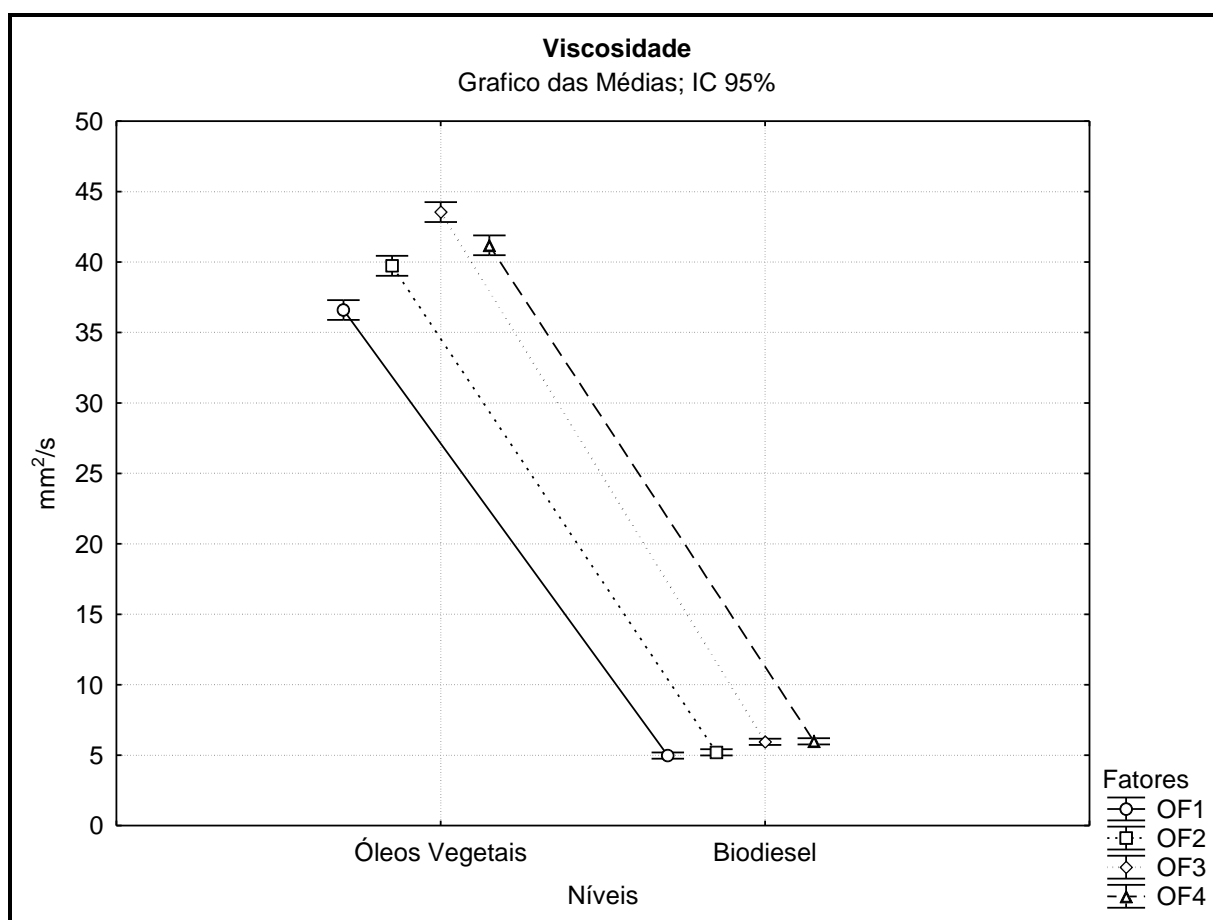


Ilustração A4 – Gráfico das médias para o parâmetro Viscosidade medido nos óleos residuais de fritura e respectivos biodiesel em função do tipo de fonte empregada.

Como mostrado na Tabela 3.16, o valor-p da interação entre os fatores e os níveis para esse parâmetro indicou que o mesmo é influenciado pelo tipo de matriz empregada.

A Tabela A4.1 apresenta os resultados do teste de Tukey aplicado à viscosidade.

Tabela A4.1 – Teste de Tukey aplicado à viscosidade.

Célula	Fator	Nível	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}
1	OF1	Viscosidade (óleo residual)		0,000161	0,000012	0,000012	0,000012	0,000012	0,000012	0,000012
2	OF1	Viscosidade (biodiesel)	0,000161		0,000012	0,999826	0,000012	0,203099	0,000012	0,161925
3	OF2	Viscosidade (óleo residual)	0,000012	0,000012		0,000161	0,000012	0,000012	0,003274	0,000012
4	OF2	Viscosidade (biodiesel)	0,000012	0,999826	0,000161		0,000012	0,590773	0,000012	0,520382
5	OF3	Viscosidade (óleo residual)	0,000012	0,000012	0,000012	0,000012		0,000161	0,000012	0,000012
6	OF3	Viscosidade (biodiesel)	0,000012	0,203099	0,000012	0,590773	0,000161		0,000012	1,000000
7	OF4	Viscosidade (óleo residual)	0,000012	0,000012	0,003274	0,000012	0,000012	0,000012		0,000161
8	OF4	Viscosidade (biodiesel)	0,000012	0,161925	0,000012	0,520382	0,000012	1,000000	0,000161	

Como destacado na Tabela A4.1, os resultados do valor-p das combinações 4x2 (ou 2x4), 6x2 (ou 2x6), 8x2 (ou 2x8), 6x4 (ou 4x6), 8x4 (ou 4x8) e 8x6 (ou 6x8) possuem valores superiores a 0,05, indicando haver diferença estatisticamente significativa entre: a viscosidade do biodiesel da fonte OF1 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF2; a viscosidade do biodiesel da fonte OF1 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF3; a viscosidade do biodiesel da fonte OF1 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF4; a viscosidade do biodiesel da fonte OF2 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF3; a viscosidade do biodiesel da fonte OF2 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF4 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF3 e a viscosidade do biodiesel da fonte OF4.

ANEXO 5